

SÉRIE A, N° 550

N° D'ORDRE :

1274.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. A. COLANI.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES COMPOSÉS URANEUX.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 28 Juin 1907, devant la Commission d'Examen.

MM. DITTE.

Président.

HALLER,

LEDUC,

} *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1907

SÉRIE A, N° 550

N° D'ORDRE :

1274.

THÈSES

PRÉSENTÉES

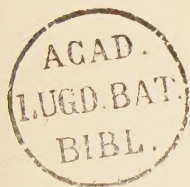
A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. A. COLANI.



1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES COMPOSÉS URANEUX.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 28 Juin 1907, devant la Commission d'Examen.

MM. DITTE,	<i>Président.</i>
HALLER,	} <i>Examineurs.</i>
LEDUC,	

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1907

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	P. APPELL.....	Mécanique rationnelle.
Doyen honoraire.....	G. DARBOUX, Professeur.	Géométrie supérieure.
	L. TROOST.	
Professeurs honoraires.	CH. WOLF.	
	RIBAN.	
	LIPPMANN.....	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre sup.
	H. POINCARÉ.....	Astronomie mathématique et Mécanique céleste.
	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	G. BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
	GIARD.....	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
	KÖNIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie physique.
Professeurs.....	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN.....	Histologie.
	PELLAT.....	Physique.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	P. JANET.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie physique.
	PAINLEVÉ.....	Mathématiques générales.
	HAUG.....	Géologie.
	TANNERY.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	RAFFY.....	Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.
	HOUSSAY.....	Zoologie.
	N.....	Chimie biologique.
	N.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	N.....	Physique.
	N.....	Chimie.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astronomie.
	LEDUC.....	Physique.
	HADAMARD.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
Professeurs adjoints....	MICHEL.....	Minéralogie.
	DAGUILLON.....	Botanique.
	BOUEAULT.....	Chimie organique.
	BOREL.....	Théorie des fonctions
	PRUVOT.....	Anatomie comparée.
	CAULLERY.....	Embryologie.
Secrétaire.....	A. GUILLET.	

A LA MÉMOIRE

DE

MON PÈRE.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A

MONSIEUR DITTE,

MEMBRE DE L'INSTITUT.

PREMIÈRE THÈSE.

RECHERCHES

SUR LES

COMPOSÉS URANEUX.

INTRODUCTION.

L'uranium forme deux principales séries de composés : les sels uraneux et les sels d'uranyle. Dans les sels uraneux ou sels verts l'oxyde d'uranium UO^2 (UO pour $\text{U} = 120$) joue le rôle de base vis-à-vis des acides et leur constitution est analogue à celle des autres sels métalliques. Ils sont, en général, très oxydables et se transforment très facilement en sels d'uranyle ou sels jaunes. Dans ces derniers, l'oxyde d'uranium UO^2 fonctionne comme un corps simple qui peut se combiner à l'oxygène, au chlore, au brome, etc., pour donner des produits parfaitement définis et extrêmement stables UO^3 (U^2O^3), UO^2Cl^2 ($\text{U}^2\text{O}^2\text{Cl}^2$), UO^2Br^2 ($\text{U}^2\text{O}^2\text{Br}^2$), etc. ; donc, dans ces sels, l'oxyde UO^3 joue le rôle du protoxyde du radical UO^2 , auquel Péligot a donné le nom d'*uranyle*.

L'uranium a été découvert en 1789 par le chimiste alle-

mand Klaproth ⁽¹⁾ dans la pechblende. Il fut étudié surtout par Richter, Bucholz, Lecanu et Serbat, Arfwedson, Berzélius et Brande. Mais, jusqu'en 1840, on considérait l'oxyde d'uranium UO_2 comme le métal lui-même qu'on appelait l'*urane* et l'on ne connut que les sels d'uranyle. Les sels verts avaient été à peine entrevus et l'on s'était complètement trompé sur leur nature.

En 1840, Péligré, en faisant agir le chlore au rouge sur un mélange d'oxyde d'uranium et de charbon, obtint un nouveau chlorure, le chlorure uraneux UCl^1 (UCl^2). Par l'analyse, il démontra que la constitution de ce corps était incompatible avec la notion d'urane corps simple, mais qu'elle s'accordait très bien avec la notion d'urane oxyde d'un métal nouveau, l'uranium. Il prépara peu après ce métal, ainsi que les premiers sels uraneux : chlorure, oxalate, sulfate ⁽²⁾.

C'est de ce travail de Péligré que datent tous les travaux modernes sur l'uranium. Il fut, depuis lors, étudié par un grand nombre de chimistes qui se sont surtout occupés des sels d'uranyle. Enfin, en 1896, H. Becquerel ⁽³⁾ donna une grande importance à l'étude de l'uranium en découvrant la curieuse propriété de ce métal et de ses composés d'émettre des rayons invisibles agissant sur la plaque photographique.

Actuellement, en dehors de la radioactivité de l'uranium, de nombreuses questions touchant ce corps sont

⁽¹⁾ Pour la bibliographie de l'uranium, consulter les Ouvrages suivants :

BOLTON, *Index to the literature of uranium* (*Annals of the New-York Lyceum of Nat. Hist.*, t. IX, feb. 1870 et *Smiths Rep.*, 1885, p. 915). — DITTE, *L'uranium et ses composés* (*Encyclopédie Frémey*). — OECHSNER DE CONINCK, *La Chimie de l'uranium*, Masson, 1902. — Id., *Recherches sur le nitrate d'uranium* (Mémoire d'ensemble). Montpellier, G. Firmin et Montane, 1901. — MOISSAN, *Traité de Chimie minérale. Uranium*, par Aloy, t. IV, p. 849.

⁽²⁾ PÉLIGOT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. V, 1842, p. 5.

⁽³⁾ *Comptes rendus*, t. CXXII, 1896, p. 420, 501, etc.

encore à résoudre. L'étude de la constitution des sels d'uranyle est tout entière à faire : l'oxyde d'uranium des sels verts est-il identique à l'oxyde d'uranium qui joue dans les sels jaunes le rôle de radical, ou leur état de condensation n'est-il pas différent? On connaît du reste assez mal certains composés d'uranyle, par exemple le sulfure d'uranyle hydraté et ses produits de décomposition (rouge d'urane de Remelé), ainsi que les sels doubles qui en dérivent. Dans la série des composés uraneux peu de chose a été fait et les composés sous-uraneux dérivés du chlorure UCl^3 ont été à peine entrevus.

Enfin, de nouvelles recherches sont indispensables, pour montrer les analogies et les différences de l'uranium avec les autres métaux et fixer sa place dans une classification méthodique des corps. En prenant pour poids atomique le nombre 120, il y a analogie de formules entre les principaux composés de l'uranium et ceux du fer et du chrome et, jusqu'aux travaux de Mendéléeff, on plaçait l'uranium à côté de ces deux métaux. Mendéléeff proposa de doubler le poids atomique de l'uranium et d'écrire $\text{U} = 240$; c'est ce nombre qui est généralement adopté maintenant. Mendéléeff était guidé dans le choix de ce multiple par de nombreuses analogies avec le molybdène et le tungstène. En outre, les densités de vapeur du chlorure et du bromure uraneux et la chaleur spécifique du métal cadrent bien avec ce nombre. On peut encore rapprocher l'uranium du thorium; tous deux sont radioactifs et les oxydes ThO^2 et UO^2 sont isomorphes ⁽¹⁾, ainsi que leurs sulfates ⁽²⁾.

Il m'a semblé que l'étude des sels ternaires uraneux devait forcément précéder celle de la constitution des

(1) HILLEBRAND, *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, t. III, p. 249.

(2) HILLEBRAND et MELVILLE, *Americ. chem. J.*, t. XIV, p. 1. — RAMMELSBERG, *Chemische Abhandlungen*, Berlin, 1888, p. 216.

sels d'uranyle, les sels verts étant beaucoup trop mal connus pour que l'on puisse comparer le protoxyde d'uranium qui entre dans leur composition au radical des sels jaunes. Comme, d'autre part, l'étude des sels binaires uraneux est fort peu avancée, j'ai pris pour sujet de ce travail l'étude des sels binaires et ternaires uraneux. Ce n'est qu'accessoirement que j'ai étudié quelques réactions qui permettent de passer des composés de l'uranyle aux composés uraneux, et des composés uraneux aux composés sous-uraneux.

En dehors de l'oxyde, les composés binaires de l'uranium dérivant du chlorure UCl_4 connus jusqu'à ce jour sont fort peu nombreux. Le chlorure uraneux a été découvert par Péligot, le bromure et le sulfure par Hermann ⁽¹⁾, l'azoture par Uhrlaub ⁽²⁾, le carbure par Moissan ⁽³⁾. Moissan, dans ses importants travaux sur l'uranium métallique ⁽⁴⁾, a ébauché accessoirement l'étude des autres composés binaires. J'étais beaucoup trop insuffisamment outillé pour continuer le travail de Moissan en préparant les composés binaires à partir de l'uranium pur électrolytique. Aussi les ai-je tous préparés en me servant comme matière première du chlorure uraneux ou, ce qui est plus commode, du chlorure double d'uranium et de sodium de Moissan.

L'étude des sels ternaires uraneux est encore moins avancée. Ils sont en général connus à l'état de précipités amorphes et incristallisables, difficiles à filtrer, à laver et presque impossibles à avoir assez purs pour l'analyse. Après quelques essais infructueux par voie humide, je me suis presque exclusivement servi de la voie sèche qui, quoique d'un emploi parfois très pénible, m'a en général

⁽¹⁾ *Ueber einige Uran-Verbindungen*, Thèse, Göttingen, 1861.

⁽²⁾ *Verbind. einiger Met. m. Stickstoff*, Göttingen, 1859.

⁽³⁾ *Comptes rendus*, t. CXXII, 1896, p. 274.

⁽⁴⁾ *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. IX, 1896, p. 264.

donné des produits bien cristallisés. Et encore, devant l'extrême difficulté du sujet, j'ai dû me borner à l'étude d'une série de sels ternaires : celle des phosphates.

Matière première. — Les seuls composés d'uranium qu'on trouve à peu près purs dans le commerce sont le nitrate et l'acétate d'uranyle. Je me suis toujours servi du nitrate d'uranyle et c'est en partant de lui que j'ai préparé tous mes corps. La principale impureté du produit commercial consiste en nitrates alcalins. On le purifie très facilement par la méthode classique de Péligot : le nitrate est dissous dans l'éther en agitant souvent. Il se forme deux couches : la couche supérieure étherée renferme du nitrate sensiblement pur ; la couche inférieure aqueuse retient toutes les impuretés ainsi qu'un peu d'uranium. On sépare les deux liquides au moyen d'une ampoule à décantation. La couche étherée distillée abandonne le nitrate d'uranyle pur. Il est essentiel, comme l'indique Moissan, d'ajouter dans le ballon où se fait la distillation une forte quantité d'eau ; sans cela, vers la fin de la distillation, une réaction tumultueuse se produit accompagnée de projections de matières et de dégagement de vapeurs nitreuses. Cette réaction est probablement due à l'action de l'alcool que renferme l'éther sur le nitrate d'uranyle. Une fois tout l'éther chassé on évapore le contenu du ballon à cristallisation.

Je me suis rarement servi directement du nitrate d'uranyle. En général j'employais soit l'oxyde vert U^3O_8 , soit le protoxyde UO^2 , soit le chlorure uraneux UCl^4 . Dans ces trois cas le nitrate était chauffé dans une capsule de porcelaine jusqu'à cessation de dégagement de vapeurs nitreuses ; le sesquioxyde UO^3 ainsi obtenu était broyé puis calciné au creuset de platine une heure au rouge. On obtient ainsi l'oxyde vert. Ou on employait l'oxyde directement, ou on le transformait soit en protoxyde soit en chlorure comme il sera indiqué plus loin.

Analyse. — Les analyses des composés de l'uranium sont parfois fort pénibles et trop souvent on est forcé de se contenter d'une approximation de 1 pour 100 et même de 2 pour 100. On trouvera plus loin à propos de chaque corps le détail des opérations analytiques. Au cours de ces analyses je me suis toujours efforcé d'avoir des solutions d'uranium ne contenant que des acides minéraux, des sels ammoniacaux, et très peu ou pas de sels alcalins. Dans de telles solutions on peroxydait l'uranium par l'acide azotique à l'ébullition, s'il ne l'était pas déjà, puis on le précipitait par l'ammoniaque. Il faut opérer cette précipitation à l'ébullition, maintenir quelques instants la liqueur bouillante, laisser reposer, ce qui est assez long, puis filtrer. Il est nécessaire d'employer un papier de bonne qualité, un peu épais et pas trop rapide, car le précipité passe très facilement au travers du filtre. On lave le précipité avec une solution étendue de chlorhydrate d'ammoniaque pour empêcher les eaux de lavage de passer laiteuses. Ce précipité, qui n'est pas un oxyde d'uranium mais un uranate d'ammoniaque, est transformé par calcination en oxyde vert d'uranium et pesé tel quel. Ce procédé ne passe pas pour très exact, mais il donne des résultats en général concordants. On en trouvera du reste plus loin la justification à l'étude des oxydes d'uranium. Si l'on voulait être tout à fait précis il faudrait transformer cet oxyde vert en protoxyde par réduction par l'hydrogène au rouge. Mais cette dernière opération est pénible.

Poids atomique. — Toutes mes analyses ont été calculées avec $U = 240$, nombre qui était encore admis quand j'ai commencé ces recherches. Le nombre admis à l'heure actuelle (Rapport du Comité international des poids atomiques pour 1907) est $U = 238,5$; cette différence de 1,5 pour 240 est pratiquement insignifiante.

J'ai adopté le multiple 240. J'ai, pour les principales

formules, indiqué entre parenthèses la formule écrite avec $U = 120$. J'ai conservé les anciennes appellations de protoxyde et de sesquioxyde pour les oxydes UO^2 (UO) et UO^3 (U^2O^3) qu'il serait plus correct avec $U = 240$ d'appeler dioxyde et trioxyde.

Ce travail a été fait au Laboratoire d'Enseignement pratique de Chimie générale de la Faculté des Sciences de Paris. Il a été entrepris sous l'inspiration de M. le professeur Ditte, dont les savants conseils et les encouragements ne m'ont jamais fait défaut; qu'il me soit permis de lui adresser ici l'expression de ma profonde reconnaissance. Qu'il me soit également permis d'adresser mes plus sincères remerciements à M. Ouvrard, directeur du Laboratoire, pour l'extrême bienveillance qu'il m'a toujours témoignée et pour le grand intérêt qu'il a toujours montré pour mes recherches; ainsi qu'à M. Ph. de Clermont, qui fut mon premier maître dans la Chimie, au Laboratoire. M. de Schulten, a bien voulu, avec une patience inaltérable, examiner les principaux produits de cette thèse, et c'est à lui que sont dues toutes les déterminations cristallographiques mentionnées dans ce travail; qu'il veuille bien accepter mes plus vifs remerciements.

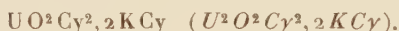
PREMIÈRE PARTIE.

COMPOSÉS BINAIRES DE L'URANIUM.

CHAPITRE I.

Combinaison de l'uranium avec les métalloïdes
de la première famille.

Le fluorure uraneux a été découvert par Bolton (Thèse de l'Université de Göttingen, 1866). On n'a pu jusqu'ici préparer de cyanure uraneux : toutes les recherches entreprises par Ebelmen, Rammelsberg, Pinner, Sendtner, etc., pour obtenir des combinaisons de l'uranium et de l'acide cyanhydrique, n'ont pas abouti. Le seul corps de ce genre connu a été obtenu par M. Aloy ; c'est un cyanure double d'uranyle et de potassium



Dans ce Chapitre, je m'occuperai exclusivement du chlorure, du bromure et de l'iodure uraneux.

CHLORURE ANHYDRE UCl^4 (UCl^2).

Le chlorure uraneux a été découvert par Pélégot. C'est un composé fort bien connu et je m'en suis constamment servi pour la préparation des composés uraneux, surtout des sels binaires. En ayant eu besoin en grandes quantités, j'ai été amené à en rechercher un mode de préparation pratique. Après quelques essais, j'ai appliqué au cas particulier de l'uranium la méthode générale de chloruration de MM. Matignon et Bourion ⁽¹⁾ et celle un peu plus

(¹) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. V, p. 127.

simple de Demarçay (1), qui m'ont toutes deux donné de bons résultats.

Procédé de Pélilot. — Pélilot le prépare en faisant réagir au rouge le chlore sec sur un mélange à parties égales d'un oxyde quelconque d'uranium et de charbon placé dans un tube de verre peu fusible, chauffé par une grille à analyse organique. Le chlorure uraneux se volatilise dans la partie froide du tube. Comme il est très avide d'eau, à la fin de l'opération, il faut étirer et fermer à la lampe l'extrémité du tube ainsi que la portion qui le sépare du charbon, et l'on ne peut le manier qu'en tubes scellés à l'abri de l'humidité et de l'air. En suivant bien les précautions indiquées par Pélilot, les résultats sont très bons. Le seul reproche que l'on puisse faire à ce mode de préparation, c'est qu'on ne peut en une seule fois préparer de grandes quantités de chlorure : le mélange d'oxyde et de charbon tient, en effet, beaucoup de place dans le tube de verre, surtout quand on a employé le noir de fumée ou le charbon de sucre, ce que l'on doit toujours faire si l'on veut un produit pur.

Procédé de Moissan. — Moissan a perfectionné le procédé de Pélilot en attaquant par le chlore la fonte d'uranium en fragments. Cette préparation revient, du reste, à la précédente, puisque le carbure d'uranium a été obtenu par action du charbon sur l'oxyde vert au four électrique.

Cette méthode permet de préparer facilement de grandes quantités de produit, la fonte d'uranium d'une densité de 11 environ tenant fort peu de place dans les tubes; malheureusement, elle n'est pas à la portée des laboratoires ne possédant pas de four électrique, car la fonte d'uranium ne se trouve dans le commerce qu'à un prix ridiculement élevé.

(1) *Comptes rendus*, t. CIV, 1887, p. 111.

Procédé au chlorure de soufre. — Au commencement de ces recherches, je préparais le chlorure uranneux par le méthode de Péligot. Dès que MM. Matignon et Bourion eurent publié leur procédé général de préparation des chlorures anhydres à partir des oxydes au moyen du chlorure de soufre et du chlore, j'essayai de l'appliquer à l'uranium. Il m'a donné d'excellents résultats. Aussi vais-je indiquer en détail son mode d'emploi.

Du chlore bien sec passe dans un gros laveur de Cloëz contenant du chlorure de soufre chauffé par un Bunsen à une température voisine de son point d'ébullition. Le chlore, entraînant les vapeurs de chlorure de soufre, passe de là sur l'oxyde vert d'urane contenu dans un tube de verre chauffé sur une grille d'analyse organique. La réaction commence au-dessous du rouge, mais la transformation totale de l'oxyde est difficile, une partie de l'oxyde étant toujours plus ou moins protégée de toute attaque par le chlorure formé. Aussi vaut-il mieux volatiliser le chlorure au fur et à mesure qu'il se forme. Pour cela, il est commode d'étirer le tube à son extrémité et en son milieu; on ne met d'oxyde que dans la partie non comprise entre ces deux étranglements et l'on porte au rouge cette partie de façon que le chlorure se volatilise totalement et aille se condenser entre les deux étranglements. A la fin de l'opération, on les ferme à la lampe. L'oxyde non transformé qui reste dans le tube est souvent cristallisé, probablement par suite de la présence d'une trace d'eau dans le chlore.

Il y a différentes précautions à observer, surtout si l'on veut préparer le chlorure en grand. Dans cette préparation il se forme toujours (de même que dans celles de Péligot et de Moissan) du chlorure UCl^5 qui va se condenser très loin dans le tube froid, surtout à l'extrémité effilée. Il amène en général très rapidement l'obstruction du tube :

les vapeurs de chlorure de soufre refoulent alors le chlorure liquide dans l'appareil à chlore sec, et le chlore se dégage par le tube en S du ballon à chlore. De plus, la partie du tube de verre contenant l'oxyde étant fortement chauffée peut venir à se souffler et à se percer par suite de l'augmentation de pression dans tout l'appareil, et la préparation est perdue. Il faut donc surveiller avec le plus grand soin l'extrémité étirée du tube, la déboucher souvent en la chauffant, ou même au besoin en passant dedans un fil de cuivre. On évite en grande partie les soufflures en employant un tube en verre d'Iéna. Malgré cela, il est toujours prudent de placer la partie du tube contenant l'oxyde dans un tube de fer, l'espace annulaire compris entre les deux tubes étant garni avec du carton d'amiante.

Ce mode de préparation est extrêmement commode et permet d'obtenir de grandes quantités de chlorure en une seule opération. Si l'on fait arriver une quantité suffisante de vapeurs de chlorure de soufre sur l'oxyde d'uranium, on n'observe pas la formation de chlorure d'uranyle, formation qui est théoriquement possible.

Pour le chlorure préparé au chlorure de soufre l'analyse donne :

	Trouvé.	Calculé pour UCl_4 .
Cl.....	37,2	37,1
U.....	62,9	62,8
	100,1	99,9

Les procédés de préparation du chlorure uraneux de Péligot, de Moissan et celui au chlorure de soufre nécessitent tous trois la préparation toujours un peu fastidieuse de grandes quantités de chlore sec. J'ai essayé de l'éviter en faisant réagir directement sur l'oxyde d'uranium chauffé au rouge des vapeurs de chlorure de soufre entraînées par un courant de gaz carbonique sec. Dans ce

cas, il y a toujours formation d'assez grandes quantités de soufre dont on se débarrasse facilement en chauffant suffisamment tout le tube. L'analyse a donné :

	Trouvé.	Calculé pour UCl^4 .
Cl.....	36,0	37,1
U.....	63,9	62,8
	<u>99,9</u>	<u>99,9</u>

ce qui indique un mélange de UCl^1 et de UCl^3 en faible quantité.

Pensant arriver à préparer le chlorure UCl^3 , j'ai fait passer sur l'oxyde d'uranium des vapeurs de chlorure de soufre entraînant un grand excès de vapeurs de soufre. L'opération m'a semblé marcher d'autant plus difficilement qu'il y avait plus de vapeurs de soufre.

Finalement, le produit avait sensiblement la même composition que plus haut :

	Trouvé.	Calculé pour UCl^4 .
Cl.....	35,7	37,1
U.....	63,8	62,8
	<u>99,5</u>	<u>99,9</u>

Procédé au tétrachlorure de carbone. — Si l'on veut éviter la préparation du chlore, il faut avoir recours à la vieille méthode indiquée par Demarçay et, quelque temps après, par Lothar Meyer (¹) : action du tétrachlorure de carbone sur les oxydes. Dans le cas des oxydes d'uranium, cette réaction ne commence à marcher convenablement qu'à une température voisine du rouge très sombre, et elle n'est alors que difficilement complète. Si l'on veut avoir un produit bien exempt d'oxyde, il faut donc volatiliser le chlorure au fur et à mesure de sa formation,

(¹) *Berichte der deut. chem. Gesell.*, t. XX, 1887, p. 681,

c'est-à-dire opérer vers le rouge. En agissant ainsi, je n'ai pas observé la production des produits charbonneux que signale Demarçay quand on dépasse le rouge sombre. Cette production de produits charbonneux n'a pas non plus été observée par MM. Matignon et Delépine ⁽¹⁾ dans la préparation du chlorure de thorium anhydre. Le chlorure uraneux obtenu est très pur comme le montre l'analyse :

	Trouvé.	Calculé pour UCl^4 .
Cl.....	37,1	37,1
U.....	62,9	62,8
	<u>100,0</u>	<u>99,9</u>

L'oxyde noir d'uranium qui reste dans le tube est, en général, cristallin. L'analyse a donné :

	Trouvé.	Calculé pour	
		UO^2 .	U^3O^8 .
U.....	86,7	88,2	84,9

C'est donc de l'oxyde noir qui a simplement cristallisé sous l'influence des vapeurs chlorurantes, mais qui n'a pas été encore complètement réduit à l'état de U^2O .

Pratiquement, on opère absolument comme dans la préparation par le chlorure de soufre, mais ici le chlore est remplacé par un courant de gaz carbonique sec et le chlorure de soufre par le tétrachlorure de carbone. Il faut de même veiller soigneusement à ce que le tube ne s'obstrue pas.

Ce procédé de préparation, pas plus que les précédents, n'évite la formation du chlorure UCl^5 . Si l'on tenait à l'éviter complètement, on pourrait faire réagir le tétrachlorure de carbone sur l'oxyde uraneux UO^2 , en réduisant au préalable l'oxyde vert U^3O^8 par l'hydrogène.

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. X, p. 130.

Mais cette dernière opération est un peu pénible et ne compense pas les avantages que l'on peut avoir à l'employer. Le produit ainsi obtenu est du reste très pur :

	Trouvé.	Calculé pour UCl^4 .
Cl.....	37,1	37,1
U.....	62,8	62,8
	99,9	99,9

Chlorure double d'uranium et de sodium ou de potassium. — Le chlorure uraneux anhydre étant excessivement avide d'eau ne peut être exposé à l'air et doit toujours être manié en tubes scellés. Moissan a préparé le chlorure double $UCl^4, 2NaCl$ ($UCl^2, NaCl$) qui, n'étant que faiblement déliquescent, est d'un emploi très commode dans bien des cas. Je m'en suis constamment servi au lieu du chlorure uraneux; ce n'est que très exceptionnellement que j'ai employé le chlorure simple. Je me suis aussi souvent servi du chlorure double $UCl^4, 2KCl$ préparé par M. Aloy (¹).

Pour préparer ces deux chlorures doubles, on se sert absolument des mêmes procédés que pour préparer le chlorure uraneux et des mêmes appareils. Dans la partie du tube de verre comprise entre les deux étranglements et où se condense le chlorure uraneux, on place la quantité voulue de chlorure alcalin et on la maintient au rouge sombre tant qu'arrivent dedans les vapeurs de chlorure uraneux. Le chlorure alcalin arrête les vapeurs de chlorure uraneux et il y a fusion de la masse. Après refroidissement du tube, le chlorure double est rapidement concassé et conservé en flacons à l'émeri bien secs. Il y a avantage surtout pour le sel de potassium à employer non

(¹) ALOY, *Recherches sur l'uranium et ses composés*. Thèse, Toulouse, 1901. Gauthier-Villars, éditeur.

la quantité théorique de chlorure alcalin, mais une quantité notablement plus forte, le double par exemple; on obtient ainsi une masse fondue à peine déliquescente.

Propriétés chimiques du chlorure uraneux anhydre et des chlorures doubles alcalins. — Les propriétés chimiques du chlorure uraneux sont assez bien connues. Au cours de ce travail, j'en étudierai plus particulièrement quelques-unes. Les chlorures doubles alcalins ont très sensiblement les mêmes propriétés et semblent toujours se comporter comme une dissolution du chlorure uraneux dans le chlorure alcalin.

L'acide bromhydrique gazeux transforme le chlorure uraneux en bromure. L'opération marche bien dès la température de fusion du chlorure; elle est rapide quand on maintient le chlorure un peu au-dessous de sa température de vaporisation. Le bromure obtenu ne renferme que des traces de chlorure :

	Trouvé.	Calculé pour U Br^4 .
Br	57,5	57,1
Cl	traces	»
U	42,0	42,8
	99,5	99,9

Avec l'acide iodhydrique gazeux sec, on n'obtient pas d'iode, à quelque température que l'on opère. On a toujours un produit retenant une forte proportion de chlore :

	Trouvé.	Calculé pour UI^4 .
I	59,5	67,8
Cl	4,7	»
U	34,9	32,1
	99,1	99,9

Avec les composés hydrogénés des deuxième et troisième familles des métalloïdes, on a facilement, surtout

au rouge, des réactions de double échange avec formation d'un sulfure, sélénure, etc., et dégagement d'acide chlorhydrique. De même, avec les combinaisons binaires de ces mêmes métalloïdes et des métaux comme le potassium, le sodium, le magnésium, l'aluminium, l'étain et l'antimoine, on a, au rouge, formation du chlorure métallique correspondant et des mêmes composés binaires de l'uranium. De toutes ces réactions, celle qui s'effectue le mieux est celle de l'eau sur le chlorure. Déjà, à froid, le chlorure anhydre subit sous l'action de l'eau une véritable décomposition : on a formation d'acide chlorhydrique et d'oxychlorures uraneux décrits par M. Aloy. Au rouge, on a production d'oxyde uraneux et d'acide chlorhydrique.

Le chlorure uraneux, réagissant par voie sèche sur les composés oxygénés, tend presque toujours à donner de l'oxyde uraneux et un chlorure, exerçant ainsi une action chlorurante et réductrice parfois très énergique. Ainsi, les chlorures doubles en excès, chauffés au rouge avec de l'acide tungstique, donnent de l'oxyde uraneux et des composés chlorés volatils du tungstène. Il en est de même avec les arséniates anhydres.

Analyse. — Toutes les analyses de composés halogénés de l'uranium ont été faites d'une manière presque identique à celle indiquée par Péligot dans son Mémoire : le chlorure est pesé dans le tube même où il a été préparé. On le dissout dans l'eau froide. La solution, très étendue, est acidulée franchement par l'acide nitrique et abandonnée quelques heures à elle-même sans chauffer pour peroxyder partiellement l'uranium et empêcher la réduction du nitrate d'argent. Le chlore est alors précipité par le nitrate d'argent ; dans la liqueur débarrassée de chlore, on précipite l'excès d'argent par l'acide chlorhydrique. On a ainsi une liqueur ne contenant plus que de l'uranium et des acides chlorhydrique et azotique. On y précipite l'uranium par l'ammoniaque.

BROMURE ANHYDRE $U Br^4$ ($U Br^2$).

Le bromure anhydre a été préparé pour la première fois par Hermann. Sa méthode est calquée sur celle de Péligot pour préparer le chlorure anhydre : un courant de vapeur de brome passe sur un mélange d'oxyde vert d'uranium et de charbon. Le bromure étant très peu volatil, il faut opérer dans un tube de porcelaine et chauffer fortement. Le grand inconvénient de cette méthode est qu'on risque d'altérer le bromure uraneux, très hygrométrique, en le sortant du tube de porcelaine. Il est préférable d'opérer dans un tube en verre d'Iéna, très peu fusible, que l'on puisse sceller à la fin de l'opération. Cette préparation est toujours très pénible ; aussi me suis-je servi le moins possible de bromure uraneux au cours de ce travail.

J'ai vainement cherché une réaction donnant du bromure uraneux à une température plus basse. J'ai tout d'abord cherché à transformer l'oxyde vert d'uranium en bromure au moyen du bromure de soufre, pensant qu'il agirait vers le rouge sombre, par analogie avec le chlorure de soufre.

Le bromure de soufre, entraîné par un courant de gaz carbonique sec, est sans action sur l'oxyde à température de ramollissement du verre d'Iéna. En opérant dans un tube de porcelaine chauffé au four Mermet, il réagit assez énergiquement, mais je n'ai pas analysé le produit formé. Le bromure de soufre, entraîné par un mélange de vapeurs de brome et d'acide carbonique, agit à plus basse température. Mais dans un tube de verre la réaction est difficilement complète, et il faut volatiliser le bromure au fur et à mesure de sa formation. Le bromure analysé est mélangé de sous-bromure $U Br^3$, comme le montre l'analyse

suivante :

	Trouvé.	Calculé	
		pour U Br^4 .	pour U Br^3 .
Br.....	52,8	57,1	50,0
U.....	46,3	42,8	50,0
	99,1	99,9	100,0

Il faut un très fort excès de vapeurs de brome pour avoir le bromure U Br^4 .

J'ai alors essayé l'emploi de l'oxybromure de carbone, ou plus simplement d'un mélange d'oxyde de carbone et de vapeurs de brome. La réaction a été sensiblement nulle.

M. Aloy, qui a préparé les bromures doubles d'uranium et des métaux alcalins et alcalino-terreux, signale qu'on ne peut préparer le bromure d'uranium en attaquant le carbure d'uranium par le brome entraîné par un courant de gaz carbonique, ce gaz étant décomposé par le carbure. L'opération marche bien vers le rouge sombre en remplaçant l'anhydride carbonique par l'hydrogène sec. Malheureusement, le bromure est toujours souillé de graphite et de carbone du carbure; il faut le sublimer pour l'avoir pur, et c'est précisément l'opération que l'on cherche à éviter.

En somme, le bromure uraneux est toujours d'une préparation pénible et la seule méthode pratique pour le préparer est celle d'Hermann, qui l'a découvert.

Les propriétés chimiques du bromure uraneux sont sensiblement les mêmes que celles du chlorure.

IODURE ANHYDRE.

Moissan signale la formation d'iodure d'uranium, sans en donner l'analyse, par l'action à haute température des vapeurs d'iode ou d'acide iodhydrique sur l'uranium pur ou plus ou moins carburé. Ce produit est, d'après Mois-

san, très peu volatil. On a vu que j'ai vainement essayé de reproduire cet iodure par l'action de l'acide iodhydrique sec sur le chlorure uraneux. Quand on fait cette opération, on voit le produit devenir de moins en moins volatil; mais il retient toujours de notables quantités de chlore. Si l'on a employé de l'acide iodhydrique bien sec, le produit est intégralement soluble dans l'eau; dans le cas contraire, il est toujours souillé d'oxyde.

CHAPITRE II.

Combinaisons de l'uranium avec les métalloïdes de la seconde famille.

OXYDE URANEUX UO^2 (UO).

L'oxyde uraneux fut découvert en 1823 par Arfwedson (¹). C'est un corps parfaitement connu et qu'on sait préparer de bien des manières, à l'état cristallisé ou amorphe.

Je l'ai obtenu à l'état cristallisé par action de la vapeur d'eau sur le chlorure double d'uranium et de sodium : de la vapeur d'eau entraînée par un courant de gaz carbonique sec passe dans un tube de verre sur du chlorure double contenu dans une nacelle de porcelaine; la réaction commence avant la température de fusion du chlorure et se manifeste par un abondant dégagement de gaz chlorhydrique. Un peu au-dessus du rouge sombre, la réaction est très rapide; le chlorure sort peu à peu de la nacelle et chemine en sens contraire du courant de vapeur d'eau en se transformant en oxyde uraneux cristallisé et chlorure de sodium. La masse, reprise par l'eau, abandonne une poudre noire cristallisée; les cristaux les plus ténus sont rougeâtres et translucides au microscope. Cette

(¹) *Ann. Ph. Chem. Pogg.*, t. I, 1824, p. 245.

poudre est constituée par de l'oxyde uraneux pur. Analyse :

	Trouvé.	Calculé pour UO^2 .
U.....	88,3	88,2

Cette réaction est sans importance au point de vue de la préparation de l'oxyde uraneux cristallisé, car la méthode indiquée par M. Ditte ⁽¹⁾ (calcination de l'oxyde vert dans un creuset de platine fermé en présence de traces d'acide fluorhydrique) est autrement simple. Mais elle nous montre clairement que, toutes les fois que l'on chauffera du chlorure uraneux (ou ses chlorures doubles) dans une atmosphère non rigoureusement sèche, on sera exposé à avoir de l'oxyde uraneux.

On sait que l'oxyde UO^2 , calciné en présence d'oxygène, donne des oxydes mal déterminés, et dont le plus oxygéné, l'oxyde vert U^3O^8 , est le seul dont l'existence chimique soit absolument certaine. De même, si l'on calcine U^3O^8 , il perd de l'oxygène et, pour peu qu'on chauffe suffisamment dans un courant de gaz carbonique, on obtient du protoxyde UO^2 . Zimmermann ⁽²⁾ a montré qu'il y avait là un véritable phénomène de dissociation. J'ai essayé de mesurer les tensions de dissociation de U^3O^8 aux diverses températures dans le but de vérifier si les oxydes intermédiaires entre UO^2 et U^3O^8 existent réellement, ou s'ils ne sont pas plutôt formés par de l'oxyde vert plus ou moins dissocié.

100^g d'oxyde vert d'uranium, obtenu par calcination au rouge du sesquioxyde d'uranium UO^3 et refroidissement lent dans un courant d'oxygène sec, ont été placés dans une nacelle de porcelaine à l'intérieur d'un appareil à dissociation. Cet appareil était formé d'un gros tube de

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, t. XCf, 1880, p. 115.

⁽²⁾ *Ann. Chem. Pharm. Liebig*, t. CCXXXII, 1886, p. 283.

porcelaine de Berlin, vernissé intérieurement et extérieurement, fermé à un bout. L'autre extrémité du tube était reliée par des masticages à un manomètre et à une pompe à mercure. Une pince thermo-électrique, en rapport avec un galvanomètre du type Le Chatelier, donnait à chaque instant la température à l'intérieur du tube. Le tube de porcelaine, protégé par une enveloppe en terre, était chauffé dans un four Mermet soigneusement protégé par des enveloppes d'amiante contre le rayonnement extérieur. Les équilibres étaient, en général, atteints très lentement. Une fois l'équilibre obtenu, en pompant de l'oxygène, la pression qui avait baissé revenait sensiblement à sa valeur initiale; de même, en renvoyant de l'oxygène sur l'oxyde partiellement dissocié, la pression qui avait augmenté revenait bien à sa valeur primitive. On a donc nettement affaire à un phénomène de dissociation. Les tensions de dissociation mesurées ont été les suivantes :

Température.	Tension de dissociation (en centimètres de mercure).	Température.	Tension de dissociation (en centimètres de mercure).
	cm		cm
625 ^o	1,5	965 ^o	16,9
685	2,1	990	20,8
745	2,9	1020	20,1
800	6,9	1055	24,8
850	10,8	1090	25,3
880	12,0	1125	28,1
940	15,7	1165	31,5

Si, à une température déterminée, on vient à pomper dans l'appareil à dissociation, non plus de faibles quantités d'oxygène, mais peu à peu tout l'oxygène, on voit d'abord les pressions revenir bien à chaque fois à la valeur initiale, puis elles baissent, pour ne plus se fixer à une valeur déterminée, et l'on arrive ainsi à faire peu à

peu le vide dans l'appareil. A ce moment, la composition de l'oxyde est sensiblement celle du protoxyde. Ceci permettrait donc d'affirmer que, entre les oxydes U^3O^8 et UO^2 , il n'existe pas d'oxydes intermédiaires et que, en particulier, l'oxyde U^2O^5 (U^4O^5) ou oxyde noir n'est qu'un mélange de UO^2 et U^3O^8 . Le phénomène, malheureusement, manque de netteté aux basses températures et est extrêmement lent. Il faudrait pouvoir opérer à des températures notablement plus élevées, les tensions de dissociation s'établissant, en général, d'autant plus vite que la température est plus haute. Une autre difficulté beaucoup plus grave consiste en ce que la méthode manque de sensibilité, les oxydes U^3O^8 , U^2O^5 , UO^2 ayant des compositions centésimales en somme très voisines :

	U^3O^8 .	U^2O^5 .	UO^2 .
U	84,9	85,7	88,2
O	<u>15,0</u>	<u>14,2</u>	<u>11,7</u>
	99,9	99,9	99,9

Si l'étude des tensions de dissociation de l'oxyde U^3O^8 ne m'a pas permis d'affirmer la non-existence des oxydes intermédiaires entre U^3O^8 et UO^2 , elle m'a du moins permis de légitimer la méthode d'analyse qui consiste à peser l'uranium à l'état d'oxyde vert : l'uranium, précipité de sa solution à l'état d'uranate d'ammoniaque, est calciné au rouge dans un creuset de platine. La calcination transforme l'uranate d'ammoniaque en oxyde vert. Cette méthode est considérée comme peu précise. En effet, si l'on chauffe trop, l'oxyde vert se dissocie partiellement en perdant de l'oxygène et l'on trouve un chiffre trop faible. La tension de l'oxygène dans l'air étant de 15^{cm} environ, on voit qu'il suffit de calciner l'uranate d'ammoniaque à une température inférieure à 900° pour être certain de ne pas décomposer l'oxyde vert. Pratique-

ment, il suffit de mettre le creuset de platine à quelques centimètres au-dessus du cône bleu intérieur de la flamme du Bunsen et de ne pas chauffer trop longtemps. Si l'on est forcé de chauffer énergiquement l'oxyde, par exemple dans le cas où l'on a précipité l'uranium en présence d'acide sulfurique, il suffit de laisser refroidir le creuset, d'y ajouter quelques gouttes d'acide nitrique, d'évaporer dans le creuset même et de chauffer lentement, un peu au-dessus du rouge sombre. On est certain, dans ces conditions, d'avoir de l'oxyde vert U^3O^8 .

Cette dissociation de l'oxyde vert U^3O^8 (U^3O^4) en oxygène et UO^2 (UO) permet de rapprocher l'oxyde vert d'uranium de l'oxyde salin de cobalt Co^3O^4 . Celui-ci aussi se dissocie, sous l'action de la chaleur, en O et CoO , mais la dissociation a lieu à température plus basse, les tensions de dissociation étant de 1^{cm} de mercure vers 600° et de 65^{cm} à 900° (travail inédit).

SULFURE URANEUX US^2 (US).

Le sulfure uraneux a été préparé, pour la première fois, par Hermann, qui l'obtenait par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le chlorure uraneux, en chauffant modérément. C'était une poudre gris de plomb, amorphe, lentement attaquant, par l'eau, à froid et devenant cristalline par calcination au rouge blanc ou par fusion avec du borax.

J'ai préparé le sulfure cristallisé, comme les autres composés binaires de l'uranium, en partant du chlorure double d'uranium et de sodium de Moissan et en le chauffant dans un courant d'hydrogène sulfuré. Ce chlorure double est, comme il a déjà été dit, infiniment plus maniable que le chlorure uraneux; puis le chlorure uraneux, déjà très volatil au rouge sombre, ne permet de faire des réactions qu'à des températures relativement basses, tandis que le chlorure double n'est pas beaucoup plus volatil

que le chlorure de sodium; il permet donc d'opérer à plus haute température qu'avec le chlorure simple et de chauffer fortement. Le chlorure double était donc chauffé dans un tube de porcelaine, traversé par un courant d'hydrogène sulfuré, au four Mermet et l'on continuait la chauffe tant qu'il se dégagait du gaz chlorhydrique. Cette préparation étant assez difficile à réussir, j'indiquerai en détail le mode opératoire.

On a vu que le chlorure uraneux, sous l'influence de la vapeur d'eau, donne de l'oxyde; on verra d'autre part que le sulfure uraneux est au rouge facilement transformé, par la vapeur d'eau, en oxyde avec formation d'hydrogène, de soufre et d'hydrogène sulfuré. Il faudra donc, dans cette préparation, écarter toute trace de vapeur d'eau. Le tube de porcelaine et la nacelle, où l'on mettra le chlorure double, devront être soigneusement séchés à 100°. Il en sera de même des tubes abducteurs et des bouchons fermant le tube de porcelaine. Ces bouchons devront être en caoutchouc et non en liège. On devra les protéger du rayonnement de l'intérieur du tube par des tampons d'amiante calcinée. Il faudra apporter une attention toute spéciale à la dessiccation du gaz traversant le tube. J'ai dû rapidement renoncer à l'hydrogène sulfuré qu'on arrive trop difficilement à bien dessécher, soit en le faisant passer sur de nombreuses colonnes de chlorure de calcium, soit même en employant le procédé de dessiccation de Moissan par le froid. J'ai alors eu recours à l'hydrogène entraînant des vapeurs de soufre. Ce gaz était séché par son passage dans deux laveurs à acide sulfurique, dans 3^m de tubes à ponce sulfurique et 4^m à ponce phosphorique. Cet hydrogène passait, dans le tube même de porcelaine où se faisait le sulfure, sur une nacelle, faiblement chauffée par rayonnement, pleine de soufre et il entraînait les vapeurs de soufre sur le chlorure double d'uranium et de sodium. Celui-ci a, tout à fait comme

dans l'action de la vapeur d'eau sur lui, une grande tendance à sortir de la nacelle et à cheminer à la rencontre de l'hydrogène sulfuré. Naturellement on ne doit commencer à chauffer que quand le tube est bien privé d'air et, à la fin de l'opération, on doit maintenir le courant d'hydrogène jusqu'à complet refroidissement.

Cette réaction s'opère déjà vers 500° dans un tube de verre, mais elle s'effectue d'autant plus facilement que la température est plus haute et, pour avoir des cristaux de sulfure bien formés, il est bon de porter le chlorure double à la température où il commence à se volatiliser.

Après refroidissement on traite rapidement le contenu de la nacelle par de l'eau froide privée d'air, qui dissout le chlorure de sodium et laisse le sulfure. Il est bon, dans cette opération, d'aller vite, car le sulfure est toujours légèrement attaqué par l'eau; l'attaque est lente à froid et n'est vraiment sensible qu'au bout de quelques heures. On lave le sulfure à l'eau, puis à l'alcool, à l'éther et finalement on sèche dans le vide.

On peut encore préparer le sulfure uraneux par fusion du chlorure double avec certains sulfures, tels que ceux de sodium, de magnésium, d'aluminium, d'antimoine, ou avec du protosulfure d'étain. C'est avec ce dernier [déjà indiqué par M. Mourlot ⁽¹⁾ pour la préparation du sulfure de magnésium], que la réaction est la plus facile. Si l'on a eu soin d'employer un excès de chlorure double uraneux et de sodium, le sulfure obtenu ne retient que des traces indosables des métaux étrangers. Naturellement il faut effectuer ces fusions dans un courant d'hydrogène absolument sec; il faut que ce courant d'hydrogène soit extrêmement lent, sans cela il pourrait exercer une action réductrice sur le chlorure uraneux et l'on serait exposé à voir le sulfure souillé d'un peu de sous-sulfure U^2S^3 (U^3S^3).

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. XVII, 1899, p. 530.

De quelque manière que l'on ait opéré, si l'on ne s'est pas tenu à l'abri de la vapeur d'eau, on obtient des produits plus ou moins sulfurés et dont la composition se rapproche en général de celle du sulfure d'uranyle, décrit par Milbauer ⁽¹⁾. L'aspect de ces produits diffère assez peu du sulfure uraneux, mais ils sont presque toujours mieux cristallisés.

Analyse. — Le sulfure uraneux est vivement attaqué par l'acide azotique pur avec formation de soufre, qu'il est ensuite très difficile de dissoudre pour le transformer en acide sulfurique. D'autre part, avec l'acide azotique pur fumant de densité 1,51, la dissolution du soufre se fait bien, mais l'attaque est trop énergique et l'on risque des pertes. Le brome ou mieux la solution chlorhydrique de brome attaque facilement le sulfure, mais les dernières traces de soufre sont toujours d'une dissolution pénible.

Pour faire ces analyses commodément j'ai dû me résoudre à attaquer le sulfure uraneux en tube scellé par l'acide azotique pur fumant, et en opérant absolument comme s'il s'agissait du dosage de soufre dans une matière organique. Le contenu du tube est évaporé à sec; on chasse tout l'acide azotique par deux ou trois évaporations avec de l'acide chlorhydrique; puis on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum. Dans la liqueur filtrée on se débarrasse du baryum par l'acide sulfurique et l'on précipite enfin l'uranium à l'état d'uranate d'ammoniaque.

	Trouvé.		Calculé pour US ² .
S.....	21,0	21,3	21,1
U.....	78,4	78,5	78,8
	99,4	99,8	99,9

Propriétés physiques. — Le sulfure uraneux cristal-

(¹) Zeitschr. f. anorg. Chem., t. XLII, p. 433.

lisé se présente sous l'aspect d'une poudre dont la couleur varie du noir au gris fer. Elle est douée d'un vif éclat métallique. Les cristaux sont assez grands, mais toujours excessivement minces, n'ayant pas toujours de contours définis. Il est très difficile d'en trouver de mesurables ; ceux que l'on peut trouver présentent les caractères suivants :

« Cristaux quadratiques à éclat métallique, très aplatis suivant $p(001)$; dimensions d'un cristal mesuré : largeur $1^{\text{mm}}, 5$, épaisseur $0^{\text{mm}}, 02$. On observe les faces :

$p(001)$, $b^{\frac{1}{2}}(111)$ et $a^1(101)$ rare.

» L'axe $c = 0,6152$.

Angles des normales.

	Observé.	Calculé.
$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}(111)(\bar{1}\bar{1}\bar{1})\dots\dots\dots$	$55.10'$	$55.18'$
$b^{\frac{1}{2}}p(111)(001)\dots\dots\dots$	$*41. 1$	»
$b^{\frac{1}{2}}a^1(111)(101)\dots\dots\dots$	27.28	27.39 »
(DE SCHULTEN.)		

Propriétés chimiques. — Le sulfure uraneux cristallisé présente très sensiblement les mêmes propriétés chimiques que le sulfure amorphe décrit par Hermann.

Indécomposable par la chaleur et infusible tout au moins vers 1000° à 1100° .

Chauffé, le sulfure uraneux brûle à l'air ; l'expérience est extrêmement belle si l'on vient à le projeter simplement dans une flamme. On a alors production de belles étincelles.

L'acide chlorhydrique étendu l'attaque très lentement ; avec l'acide concentré l'attaque est plus rapide surtout à chaud ; il y a formation de chlorure uraneux et d'hydrogène sulfuré. L'acide azotique, comme il a déjà été dit,

réagit violemment avec formation de nitrate d'uranyle, d'acide sulfurique et de soufre.

L'eau réagit lentement à froid, mais pas instantanément, ce qui permet d'isoler le sulfure cristallisé du chlorure de sodium. Mais l'attaque est pourtant suffisante pour qu'on ne puisse pas sécher dans le vide le sulfure imprégné d'eau ; au bout de quelques heures l'acide sulfurique serait recouvert d'un très léger voile de soufre, provenant de la décomposition de l'hydrogène sulfuré formé.

La vapeur d'eau décompose énergiquement le sulfure uraneux au rouge avec formation d'oxyde uraneux, d'hydrogène sulfuré et de soufre. En chauffant quelques heures du sulfure dans un courant de gaz inerte simplement lavé à l'eau, le sulfure uraneux ne contenait plus que 0,17 pour 100 de soufre.

SÉLÉNIURE URANEUX USe^2 (USe).

Le sélénium uraneux se prépare absolument de la même manière que le sulfure, et il faut observer les mêmes précautions pour avoir un produit pur. La manière la plus simple de le préparer consiste à entraîner par de l'hydrogène bien sec des vapeurs de sélénium sur du chlorure double d'uranium et de sodium. La réaction marche déjà très facilement au rouge sombre. Mais il arrive alors très souvent que le sélénium s'enflamme spontanément quand on fait arriver l'air dans l'exsiccateur à vide qui a servi à le dessécher. D'autre part, si l'on opère à trop haute température et en faisant arriver trop d'hydrogène et pas assez de vapeurs de sélénium sur le chlorure, on obtient non le sélénium mais le sous-sélénium U^2Se^3 (U^4Se^3). Le mieux est donc d'opérer à une température rouge modérée et de faire arriver sur le chlorure un fort excès de vapeurs de sélénium. A la fin

de l'opération, on refroidit le tube assez rapidement en balayant les vapeurs de sélénium par un rapide courant d'hydrogène. Si l'on n'observe pas cette précaution, du sélénium se déposera sur la nacelle contenant le chlorure double et viendra souiller le produit. Dans ce cas, le séléniure, une fois débarrassé du chlorure de sodium et séché, devra être légèrement chauffé au rouge sombre dans de l'hydrogène bien sec; le sélénium en excès se volatiliserà.

On peut encore préparer très facilement le séléniure par l'action du séléniure stanneux sur le chlorure double. On opère au rouge, dans un courant d'hydrogène sec, absolument comme on l'a fait pour le sulfure.

Analyse. — On ne peut songer à attaquer le séléniure uraneux par l'acide azotique, car cet acide réagit très violemment et le plus souvent avec inflammation du séléniure et dégagement de vapeurs d'acide sélénieux et de sélénium.

J'ai attaqué le séléniure par le brome : on recouvre le séléniure d'une couche d'eau, puis on verse dessus une solution chlorhydrique de brome et l'on abandonne à une douce chaleur jusqu'à ce que tout soit dissous. On chasse alors le brome en excès en s'aidant au besoin d'un courant de gaz carbonique. Dans la liqueur débarrassée de brome, on précipite le sélénium par l'acide sulfureux et on le recueille sur filtre taré; enfin dans la liqueur filtrée on précipite l'uranium par l'ammoniaque.

	Trouvé.	Calculé.
Se	39,4	39,6
U	59,5	60,3
	98,9	99,9

Propriétés physiques. — Poudre noire cristalline semblable au sulfure, mais de couleur plus noire. Les cristaux sont très réfléchissants, mais aplatis, excessivement

minces et fragiles, et ne présentent jamais de contours définis.

Propriétés chimiques. — Le sélénium uraneux jouit très sensiblement des mêmes propriétés chimiques que le sulfure. Mais il est infiniment plus sensible aux agents d'oxydation, puisqu'il est souvent pyrophorique. Alors qu'on peut conserver quelques jours à l'air le sulfure uraneux sans qu'il s'oxyde trop, il est prudent de garder toujours en tube scellé le sélénium uraneux.

TELLURE URANEUX.

J'ai essayé de préparer le tellure uraneux par les méthodes qui m'ont donné le sulfure et le sélénium uraneux. Je n'y suis pas parvenu et les résultats ont toujours été inconstants. En chauffant vers 1000° du chlorure double d'uranium et de sodium dans un courant d'hydrogène sec entraînant de la vapeur de tellure, on obtient de belles paillettes cristallines, toujours en quantité très faible. Leur composition se rapproche de celle d'un sous-tellure UTe (U^2Te).

	Trouvé.		Calculé pour UTe .
U	63,9	64,5	65,5

En opérant à la même température par double échange entre le chlorure double et le tellure de sodium, même contenant un grand excès de tellure, le corps cristallisé obtenu se rapproche comme composition de U^2Te^3 (U^4Te^3). Ce sont des lamelles cristallines carrées, à éclat métallique. Mais tous ces produits ont rarement une composition constante et je n'ai pas poursuivi cette étude.

CHAPITRE III.

Combinaisons de l'uranium avec les métalloïdes
de la troisième famille.AZOTURE URANEUX U^3Az^4 (U^3Az^2).

Uhrlaub a préparé l'azoture uraneux sous forme d'une poudre noire par l'action du gaz ammoniac sec sur le chlorure uraneux. Dans cette préparation, on peut opérer au rouge et remplacer le chlorure uraneux par du chlorure double d'uranium et de sodium. Il faut avoir soin de dessécher parfaitement le gaz ammoniac par son passage sur de nombreuses colonnes de chaux vive. On obtient, après élimination par l'eau du chlorure de sodium, une poudre noire cristalline, mais dont les cristaux sont peu distincts et mal formés.

L'azoture uraneux est peu soluble dans l'acide chlorhydrique étendu, plus soluble dans l'acide concentré. Il est facilement oxydable et très soluble dans l'acide azotique.

Analyse. — L'azote a été dosé par la méthode de Dumas en chauffant l'azoture avec de l'oxyde de cuivre en poudre. L'uranium a été dosé sur une autre prise d'essai : l'azoture a été dissous dans l'acide azotique et l'uranium précipité par l'ammoniaque.

	Trouvé.	Calculé pour U^3Az^4 .
Az.....	7,0	7,2
U.....	<u>92,4</u>	<u>92,7</u>
	99,4	99,9

PHOSPHURE URANEUX U^3P^4 (U^3P^2).

Pour préparer le phosphure uraneux j'ai d'abord cherché à faire agir, suivant la méthode qui m'avait donné jusqu'ici de bons résultats, l'hydrogène phosphoré sur le

chlorure double d'uranium et de sodium. La réaction se fait fort mal, à la fin de l'opération on n'obtient que quelques paillettes cristallisées parfois fort minces.

J'ai alors cherché à faire une réaction de double échange entre un phosphure métallique et le chlorure double. Malheureusement, il y a bien peu de phosphures métalliques qui ne soient pas décomposés par la chaleur et, quand on les chauffe avec le chlorure double, le phosphore se volatilise avant que le phosphure ait réagi; finalement on retrouve dans la nacelle où l'on a effectué l'opération du chlorure double et le métal. Après plusieurs tentatives j'ai employé le phosphure d'aluminium préparé par le procédé de MM. Fonzes Diacon ⁽¹⁾ et Matignon ⁽²⁾. Comme dans toutes ces opérations, le chlorure double d'uranium et de sodium en excès et le phosphure d'aluminium sont fondus dans une nacelle placée à l'intérieur d'un tube de porcelaine chauffé au four Mermet. Le tube est traversé par un courant d'hydrogène sec, et pour se mettre à l'abri de toute trace d'humidité on observe les précautions indiquées dans la préparation du sulfure uraneux. On chauffe à la température la plus élevée que peut donner le four et l'on refroidit dans le courant d'hydrogène. Le contenu de la nacelle est traité par l'eau, pour dissoudre le chlorure de sodium et le chlorure double en excès, puis par l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, enfin lavé à l'eau, à l'alcool, à l'éther et séché dans le vide sur l'acide sulfurique. Le phosphure d'aluminium contenant toujours un peu d'alumine, celle-ci se retrouve intégralement dans le phosphure d'uranium; elle est insoluble dans les acides.

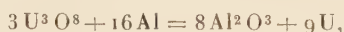
J'ai essayé d'obtenir du phosphure d'uranium fondu par voie aluminothermique en suivant une méthode que

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, t. CXXX, 1900, p. 1314.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, t. CXXX, 1900, p. 1391.

j'ai publiée ⁽¹⁾, ignorant que M. Matignon ⁽²⁾ l'avait développée dans ses leçons du Collège de France. La méthode consiste simplement à réduire l'oxyde par l'aluminium en présence d'un métalloïde libre auquel il se combine. Le composé binaire se rassemble en un culot au fond du creuset, tandis que l'alumine fondue se solidifie à la surface. Pour le phosphore d'uranium je n'ai pas obtenu de bons résultats, la chaleur dégagée pendant la réaction étant insuffisante pour fondre la masse comme le montrent les expériences suivantes.

On fait un mélange d'oxyde vert d'uranium et d'aluminium en poudre suivant les proportions indiquées par l'équation



et l'on y ajoute à peu près deux fois plus de phosphore rouge qu'il n'en faudrait pour produire le composé U^3P^4 . Naturellement l'oxyde vert d'uranium, le phosphore rouge et l'aluminium ont été séchés avec le plus grand soin. On tasse la poudre dans un creuset froid qui vient d'être calciné pour en chasser toute l'humidité et l'on enflamme au moyen d'une cartouche de bioxyde de baryum et d'aluminium. La réaction est peu vive et le produit à peine fondu. La réaction ayant été assez lente, presque tout le phosphore d'uranium formé s'est réoxydé. Le phosphore très altéré est intimement mélangé à l'alumine insoluble dans les acides. En ne tenant pas compte de cette alumine, le phosphore a la composition suivante :

P	4,7
U	86,3
O (par différence)	9,0
	100,0

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, t. CXLI, 1905, p. 33.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, t. CXLI, 1905, p. 190.

Remplaçant l'oxyde vert par un oxyde plus riche en oxygène, par le sesquioxyde et prenant les proportions d'aluminium correspondant à la formule



on a une réaction plus vive et plus rapide. Le contenu du creuset est encore très mal fondu et le phosphore toujours oxydé est intimement mêlé d'aluminium. Si l'on n'en tient pas compte il répond à la composition :

P.....	7,4
U.....	87,4
O (par différence)....	5,2
	100,0

Enfin, on obtient une masse à peu près fondue en enflammant le mélange :

Pyrophosphate d'uranyle....	400 ^g
Aluminium en poudre.....	110
Phosphore rouge.....	70

La réaction est vive, accompagnée de nombreuses projections et d'un abondant dégagement de phosphore qui brûle. L'alumine est encore très mal séparée du phosphore. Ce phosphore est toujours oxydé comme le montre l'analyse :

P.....	9,5
U.....	87,5
O (par différence)....	3,0
	100,0

Analyse. — Les analyses des composés contenant de l'uranium et du phosphore sont toujours très pénibles et délicates. La matière est dissoute dans l'acide azotique chaud, puis on évapore pour en chasser la plus grande partie. La liqueur étendue d'eau et bouillante est additionnée d'un fort excès d'acétate d'ammoniaque. Il se pré-

cipite du phosphate d'uranyle qui contient ou tout l'acide phosphorique se trouvant dans la liqueur et une partie de l'uranium, ou tout l'uranium et une partie de l'acide phosphorique. On filtre, on lave le précipité et on le pèse après calcination à l'état de pyrophosphate d'uranyle; ce pyrophosphate entrera dans le calcul de l'analyse et pour le phosphore et pour l'uranium qu'il contient. Si la liqueur filtrée renferme un excès d'uranium, on en est averti par ce qu'une prise d'essai précipite en jaune par l'ammoniaque; on précipite cet uranium soit par l'ammoniaque, soit par le phosphate d'ammoniaque. Si la liqueur filtrée ne précipite pas par l'ammoniaque, elle contient un excès d'acide phosphorique que l'on précipite soit par la mixture magnésienne, soit par l'acétate d'uranyle.

Le phosphate d'uranyle est toujours difficile à filtrer; il est gélatineux et passe très facilement au travers du filtre. On évite assez facilement cet inconvénient en additionnant les liqueurs à filtrer et les eaux de lavage de quelques gouttes de chloroforme.

	Trouvé.	Calculé.
P	14,2	14,6
U	86,4	85,3
	100,6	99,9

Propriétés physiques. — Préparé par action de l'hydrogène phosphoré sur le chlorure double, le phosphore est cristallisé et présente de nombreuses facettes hexagonales et rectangulaires. Le phosphore obtenu par réaction du phosphore d'aluminium sur le chlorure double est une poudre noire, toujours souillée d'un peu d'alumine, tantôt microcristalline, tantôt presque amorphe.

Propriétés chimiques. — Le phosphore uraneux est lentement oxydable à l'air et se transforme peu à peu en phosphate d'uranyle jaune, mais cette altération met

quelques mois à se produire. Chauffé à l'air il brûle; l'expérience est brillante si l'on projette du phosphore en poudre dans la flamme d'un bec Bunsen.

Le phosphore est lentement attaqué par l'eau, surtout par l'eau aérée.

L'acide chlorhydrique étendu est sans action, l'acide chlorhydrique concentré l'attaque un peu mieux. L'acide azotique concentré et bouillant, et surtout l'eau régale, ainsi que les alcalis fondus le détruisent rapidement.

ARSÉNIURE URANEUX U^3As^4 (U^3As^2).

En faisant réagir l'hydrogène sec, entraînant des vapeurs d'arsenic, sur le chlorure double, on obtient de l'arséniure uraneux cristallisé, mais les rendements sont toujours très faibles.

Les rendements sont plus forts, mais le produit moins beau, en fondant au four Mermet dans un courant d'hydrogène bien sec de l'arséniure de sodium retenant un excès d'arsenic avec du chlorure double uraneux. L'arséniure de sodium a été obtenu en fondant dans un creuset de fer à l'abri du contact de l'air du sodium avec un fort excès d'arsenic.

Comme le phosphore, j'ai essayé de préparer l'arséniure fondu par aluminothermie. On obtient une masse très bien fondue en enflammant le mélange :

Arsenic pur en poudre.....	175 ^g
Acide arsénieux.....	100
Sesquioxyde d'uranium.....	400
Aluminium.....	99

tassé fortement dans un creuset brasqué à la magnésie. La réaction est très vive. Elle est accompagnée de nombreuses projections d'arséniure qui brûle avec de belles étincelles. En même temps l'excès d'arsenic brûle à l'air en formant d'abondantes fumées d'acide arsénieux. L'ar-

séniure fondu ainsi n'est jamais bien séparé de l'alumine et il en retient toujours de 5 à 10 pour 100. Si l'on essaie, pour avoir une meilleure séparation de l'alumine, d'augmenter la chaleur dégagée dans la réaction en forçant la dose d'acide arsénieux et d'aluminium, la réaction devient violente et dangereuse.

Analyse. — Pour analyser l'arséniure on l'a dissous dans l'acide azotique concentré, puis on a évaporé à sec pour se débarrasser le plus possible de l'acide libre. On a repris à froid par de l'acide chlorhydrique et de l'eau.

Dans la liqueur l'arsenic a été précipité par l'hydrogène sulfuré et pesé à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien. Dans la liqueur débarrassée d'arsenic, on a précipité l'uranium par l'ammoniaque.

	Trouvé.		Calculé pour U^3As^1 .
As	30,3	29,6	29,4
U	69,4	69,9	70,5
	99,7	99,5	99,9

Propriétés physiques. — Préparé par l'action de l'hydrogène arsénié sur le chlorure double, l'arséniure forme des tables carrées et quelquefois hexagonales noires très réfléchissantes. Préparé par l'arséniure de sodium c'est une poudre gris fer microcristalline. Enfin l'arséniure fondu est blanc d'argent.

Propriétés chimiques. — L'arséniure est peu altérable à l'air sec, plus altérable à l'air humide. Projeté dans une flamme il brûle facilement.

L'arséniure d'uranium fondu émet au moindre choc de belles étincelles très volumineuses, dont la température est élevée; elles peuvent en effet enflammer le mélange de gaz d'éclairage et d'air sortant d'un bec Bunsen. Moissan a déjà signalé et M. Chesneau ⁽¹⁾ a étudié un phénomène

(¹) *Comptes rendus*, t. CXXII, 1896, p. 471.

analogue que présente le carbure d'uranium. Dans les deux cas ces étincelles sont dues à la combustion dans l'air d'une petite quantité du composé binaire de l'uranium.

L'acide azotique dissout facilement l'arséniure d'uranium.

ANTIMONIURE D'URANIUM.

J'ai vainement cherché à obtenir un composé défini d'uranium et d'antimoine. Je n'ai jamais obtenu que des alliages.

Par fusion dans un courant d'hydrogène sec du chlorure double d'uranium et de sodium en excès avec un mélange à équivalents égaux d'aluminium et d'antimoine, on obtient un alliage répondant à la composition centésimale suivante :

	Trouvé.	Calculé pour U^3Sb^4 .
Sb	57,9	40,0
U	42,2	60,0
	99,8	100,0

Il ne contient pas d'aluminium libre ou combiné.

La haute teneur de cet alliage en antimoine tient à ce qu'une partie de l'aluminium est employée à transformer l'excès de chlorure uraneux en sous-chlorure UCl^3 . Cet alliage est tantôt en poudre, tantôt en masses spongieuses ayant subi plus ou moins un commencement de fusion.

Chauffé dans un courant d'hydrogène sec au four Leclerc et Forquignon, il perd lentement de l'antimoine, mais on n'arrive pas à la formule U^3Sb^4 . La partie non pulvérulente de cet alliage agitée dans un flacon émet de brillantes étincelles comme le carbure et l'arséniure d'uranium.

Par aluminothermie on obtient un alliage très bien séparé de l'alumine en enflammant un mélange de sesquioxyde d'uranium, d'oxyde antimonieux anhydre et d'aluminium en proportions théoriques. La réaction est violente et il convient de n'opérer que sur une centaine de grammes d'oxyde d'uranium. Il y a toujours perte d'antimoine par volatilisation. Finalement le culot métallique blanc d'argent cristallin contient de 2 à 3 pour 100 de scories, de 35 à 37 pour 100 d'antimoine et toujours un peu d'aluminium.

Cette masse métallique donne de belles étincelles sous le choc du marteau. Deux morceaux de cet alliage frappés l'un contre l'autre allument facilement un bec Bunsen, et un peu plus difficilement une lampe à alcool. Cet alliage fait feu sous la lime. Malheureusement il est encore trop fragile pour servir à une application pratique, par exemple comme rallumeur pour lampes de mines.

L'alliage uranium-antimoine est attaqué par l'acide chlorhydrique concentré avec formation d'antimoine pulvérulent. L'acide azotique concentré le dissout avec production d'oxyde antimonique.

Analyse. — L'alliage a été dissous dans l'acide azotique chaud additionné d'acide tartrique. L'antimoine a été précipité dans la solution étendue par l'hydrogène sulfuré. La liqueur filtrée a été évaporée à sec dans une capsule en platine et le résidu calciné pour détruire l'acide tartrique. Le contenu de la capsule a été dissous dans l'acide azotique, et dans la liqueur l'uranium a été précipité par l'ammoniaque.

DEUXIÈME PARTIE.

SELS URANEUX.

CHAPITRE I.

Phosphates simples uraneux.

Les sels ternaires uraneux ont été jusqu'ici fort peu étudiés. On les a presque toujours obtenus par double décomposition entre une solution de chlorure uraneux et une solution du sel alcalin correspondant. Ce sont en général des précipités amorphes très oxydables et souvent décomposables par simples lavages. J'essayai d'abord d'obtenir quelques sels uraneux hydratés en employant la méthode décrite par M. de Schulten ⁽¹⁾ : on fait tomber goutte à goutte dans une solution de chlorure uraneux à 1 ou 0,5 pour 100 une solution d'un sel alcalin aussi très étendue; il est bon d'opérer à chaud et en liqueur acide pour éviter la décomposition du chlorure; naturellement on opère dans un courant de gaz carbonique. Même en mettant 15 jours pour effectuer le mélange de 2^l à 3^l de solutions, on n'obtient que des précipités à peine cristallins ou même complètement amorphes. J'ai alors essayé la voie sèche qui m'a donné des résultats meilleurs, surtout dans la série des phosphates. J'ai concentré tous mes efforts sur les phosphates et j'ai réussi à en préparer une quinzaine tant simples que doubles.

L'étude des phosphates uraneux n'a jusqu'ici été entreprise que par voie humide par Rammelsberg ⁽²⁾, Chastaign ⁽³⁾, Aloy ⁽⁴⁾. M. Aloy est le seul qui ait réussi à

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, t. CXXXVI, 1903, p. 1444.

⁽²⁾ RAMMELSBERG, *Chemische Abhandlungen*, p. 276.

⁽³⁾ *Bull. Soc. chim.*, nouvelle série, t. XXXIV, 1880, p. 20.

⁽⁴⁾ Thèse, p. 26.

obtenir un phosphate cristallisé $(\text{PO}^4)^2\text{UH}^2, 5\text{H}^2\text{O}$ [$(\text{PO}^4)^2\text{U}^2\text{H}^2, 5\text{H}^2\text{O}$] et un chlorophosphate $\text{UH}^2(\text{PO}^4)^2, \text{UCl}^4 (\text{PO}^4\text{UH}, \text{UCl}^2)$.

Les difficultés que j'ai rencontrées au cours de cette étude des phosphates sont de deux sortes : difficultés de préparation et difficultés d'analyse. Au commencement j'opérais surtout dans des creusets de Rose en platine. Par le couvercle du creuset on fait arriver un courant de gaz carbonique sec, ce qui permet d'opérer des fusions à l'abri du contact de l'air. Malheureusement les phosphates uraneux ainsi que le chlorure exercent au rouge une action destructive intense sur les vases en platine ; le platine devient cristallin, puis sous la moindre influence il se gerce ou se fêle, les creusets peuvent même être mis hors d'usage avant la fin de la première opération.

Je n'ai pas tardé à renoncer au platine pour adopter des creusets en or fin qui supportent très bien l'action des phosphates uraneux. Les vases en or ont pourtant de nombreux inconvénients qui les empêcheront toujours de remplacer, dans la partie courante du laboratoire, les vases en platine : d'abord leur grande fusibilité, puis leur malléabilité exagérée qui les fait se déformer très facilement, surtout à chaud. Puis l'or est souvent attaqué et le produit souillé d'un peu d'or pulvérulent ; on s'en débarrasse facilement par lévigation.

Enfin dans bien des opérations j'ai dû avoir recours aux vases en porcelaine. Malheureusement eux aussi sont fréquemment attaqués, rongés par les phosphates ou par les fondants. Les produits obtenus sont alors trop souvent mêlés de débris de couverte. On les sépare au moyen des liqueurs lourdes, bromoforme ou mieux tétrabromure d'acétylène ⁽¹⁾ ; les produits uraneux toujours très denses tombent au fond tandis que les débris

(1) L. BOURGEOIS, *Bull. Soc. Minéralogie*, t. XXI, 1898, p. 268.

de porcelaine surnagent. Parfois les fragments de couverte sont recouverts de phosphates cristallins et tombent eux aussi au fond des liqueurs lourdes. Il faut alors prendre comme liqueur lourde du chlorure de plomb fondu à basse température ⁽¹⁾. Bien souvent il faut terminer la purification par un triage à la pince. Malgré toutes ces purifications les phosphates préparés dans la porcelaine sont toujours beaucoup moins purs.

J'ai aussi essayé de me servir de vases en alumine ou en magnésie que l'on trouve assez facilement dans le commerce, ainsi que de creusets soit de graphite soit de carbone pur. Leur emploi n'est pas préférable à celui de la porcelaine; les premiers sont constamment attaqués avec formation de phosphates simples ou doubles; les seconds réduisent l'acide phosphorique avec dégagement de phosphore.

Analyse. — Les procédés de séparation de l'uranium de l'acide phosphorique sont toujours très pénibles et assez peu exacts. J'en ai indiqué un très long à propos de l'analyse du phosphure d'uranium, procédé qui est d'une application très générale. Presque tous les analystes qui se sont occupés de la question ramènent l'uranium à l'état uraneux, puis décomposent le phosphate uraneux formé soit par le carbonate de soude fondu ⁽²⁾, soit par une lessive de potasse ⁽³⁾. Reichardt ⁽⁴⁾ précipite le sel uranique en solution par du carbonate de soude et redissout le précipité dans un excès de réactif, puis il précipite l'acide phosphorique par la mixture magnésienne; dans la liqueur filtrée il dose l'uranium. Cette méthode est souvent employée, son gros défaut est que parfois le précipité par le

⁽¹⁾ MICHEL LÉVY et LACROIX, *Les minéraux des roches*, p. 112.

⁽²⁾ ROSE, *Traité de Chimie analytique*. Édition française originale, t. II, 1862, p. 727.

⁽³⁾ DEBRAY, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. LXI, 1861, p. 446.

⁽⁴⁾ *Bull. Soc. chim.*, nouvelle série, t. XX, p. 347.

carbonate de soude se redissout très mal dans un excès de réactif. Toutes ces méthodes sont peu exactes et l'on comprend les analystes qui dosent l'acide phosphorique par le molybdate d'ammoniaque et l'uranium par différence ⁽¹⁾.

Dans toutes les combinaisons où l'on pouvait supposer que l'uranium n'était pas à l'état uraneux, j'ai séparé l'acide phosphorique de l'uranium par la méthode indiquée à l'analyse du phosphate uraneux. Si la combinaison était insoluble dans les acides, on la fondait d'abord avec un mélange de carbonate et de chlorate de soude et l'on dissolvait le tout dans un acide.

Quand on peut être certain que le sel analysé est un sel uraneux, il est infiniment plus rapide d'attaquer la matière au rouge dans un courant de gaz carbonique sec par du carbonate de soude anhydre. La matière fondue reprise par l'eau donne une solution de phosphate et de carbonate de soude et un résidu solide d'oxyde uraneux. En opérant à l'air libre l'oxyde uraneux s'oxyderait et donnerait de l'uranate de soude soluble dans le carbonate de soude dissous dans l'eau. La méthode ne s'applique pas quand on a à analyser des phosphates doubles alcalino-terreux, les phosphates alcalino-terreux n'étant décomposés que d'une manière très incomplète par le carbonate de soude ⁽²⁾. Il faut alors avoir recours à la précipitation à l'état de phosphate d'uranyle.

Pratiquement 5^{dg} à 7^{dg} de matière en poudre fine sont mêlés intimement avec de dix à vingt fois leur poids de carbonate de soude pur et sec dans un creuset de Rose en platine; par le couvercle du creuset on fait arriver un vif courant de gaz carbonique sec. On chauffe doucement d'abord, puis progressivement au rouge; on maintient

⁽¹⁾ H. GRANDEAU, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. VIII, 1886, p. 224.

⁽²⁾ ROSE, *loc. cit.*, t. II, p. 716. — DITTE, *Traité élém. d'analyse qualitative*, 2^e édit., p. 97.

cette température une heure et on laisse refroidir dans le gaz carbonique. La masse fondue détachée du creuset est reprise par l'eau; on lave le creuset pour lui enlever toute trace de matière, puis on sépare par le filtre le protoxyde d'uranium de la dissolution de phosphate de soude et de carbonate de soude en excès. Une partie du protoxyde d'uranium en poudre impalpable passe très facilement au travers du filtre, aussi faut-il prendre un bon papier, décantant la liqueur claire sur le filtre, laver plusieurs fois par décantation le protoxyde d'uranium avec de l'eau chaude additionnée d'un peu de chlorhydrate d'ammoniaque, puis passer le protoxyde sur le filtre et le laver avec de l'eau et du chlorhydrate d'ammoniaque.

La liqueur filtrée est acidifiée par l'acide chlorhydrique pour détruire le carbonate de soude en excès; on fait bouillir pour chasser l'acide carbonique; on laisse refroidir. On voit presque toujours se déposer à ce moment, au fond du vase, un peu de protoxyde d'uranium que le filtre avait laissé passer; on le sépare par filtration, opération qui, alors, ne présente plus de difficultés. Dans la liqueur filtrée, on dose l'acide phosphorique par la mixture magnésienne.

Le protoxyde d'uranium resté sur le ou les filtres ne peut être pesé directement, car il retient toujours énergiquement un peu d'alcali, probablement à l'état de combinaison. On l'en débarrasse en le calcinant dans un courant d'hydrogène avec du chlorhydrate d'ammoniaque suivant la méthode habituelle. Il est plus rapide, mais un peu moins précis de le dissoudre dans l'acide azotique et de le précipiter en liqueur étendue par l'ammoniaque en excès; le précipité d'uranate d'ammoniaque n'entraîne ici qu'une trace infime de soude.

On trouvera, au Chapitre II, les indications nécessaires pour doser dans les phosphates doubles uranux la potasse, la soude, la baryte, la strontiane et la chaux.

MÉTAPHOSPHATE URANEUX $2P^2O^5, UO^2 (P^2O^5, UO)$.

Je me suis servi pour préparer ce corps de la méthode d'Hautefeuille et Margottet ⁽¹⁾ : fusion de l'oxyde ou du phosphate amorphe avec de l'acide métaphosphorique. Ayant obtenu ce corps bien cristallisé, j'ai été frappé de sa grande ressemblance avec le phosphate $3P^2O^5, UO^3 (3P^2O^5, U^2O^3)$ décrit par Hautefeuille et Margottet et avec le phosphate $2P^2O^5, UO^3 (2P^2O^5, U^2O^3)$ décrit par Johnsson ⁽²⁾, tous deux phosphates d'uranyle. J'ai essayé alors de reproduire ces corps et, soit qu'ils n'existent pas en réalité, soit que je n'aie pas su opérer convenablement, je n'ai jamais obtenu, comme on le verra plus loin, que du métaphosphate uraneux. L'étude de l'action de la chaleur sur les phosphates d'uranyle rendra ce résultat un peu moins invraisemblable.

Préparation. — On fond un mélange de 1 partie d'oxyde uraneux et de 4 parties d'acide métaphosphorique dans un creuset de Rose en or, par le couvercle duquel on fait arriver constamment un vif courant de gaz carbonique sec. On chauffe lentement le contenu du creuset jusqu'au rouge et l'on maintient cette température quelque temps. Après refroidissement, qui peut être très rapide, on reprend le contenu du creuset par l'eau; on obtient une solution incolore d'acide métaphosphorique et un résidu d'un beau vert de métaphosphate uraneux toujours souillé d'oxyde inattaqué et parfois d'un peu d'or pulvérulent. On traite la matière par l'acide azotique bouillant qui dissout seulement l'oxyde et l'on sépare l'or par lévigation.

L'opération se passe en deux temps : le protoxyde est attaqué au-dessous du rouge sombre, mais assez diffici-

(¹) *Comptes rendus*, t. XCVI, 1883, p. 849.

(²) *Berichte*, t. XXII, 1889, p. 976.

lement, la dissolution se fait bien mieux si l'acide n'est pas complètement déshydraté; si alors on arrête l'opération, on constate que le phosphate uraneux formé est dissous dans l'acide métaphosphorique et ne s'en sépare pas par refroidissement. L'acide repris par l'eau donne une solution verte dans laquelle l'ammoniaque donne un précipité vert de phosphate uraneux. Ce n'est que vers le rouge sombre que le phosphate dissous s'insolubilise dans l'acide métaphosphorique.

On peut, au lieu d'oxyde uraneux, employer l'un quelconque des phosphatés uraneux amorphes. Les plus faciles à préparer sont, comme on le verra plus loin, P^2O^5 , UO^2 (P^2O^5 , 2 UO) et P^2O^5 , 2 UO^2 (P^2O^5 , 4 UO). L'acide métaphosphorique les transforme tous deux en métaphosphate sans laisser de résidu amorphe.

	Trouvé.			Calculé pour 2 P^2O^5 , UO^2 .
P^2O^5 ...	51,4	52,0	51,4	51,0
UO^2 ...	47,8	48,2	48,9	48,9
	99,2	100,2	100,3	99,9

La meilleure manière de préparer le métaphosphate uraneux consiste, comme on le verra plus loin, dans la calcination au rouge d'un excès d'acide métaphosphorique avec de l'azotate d'uranyle.

Propriétés physiques. — Poudre verte, formée au microscope de tables carrées transparentes.

« Système orthorhombique ⁽¹⁾.

» On observe les faces $p(001)$ dominante, $g^1(010)$ et $h^1(100)$.

» En lumière polarisée parallèle entre les nicols croisés, l'extinction sur p se fait parallèlement aux arêtes. Les

(¹) Cette détermination cristallographique ainsi que les suivantes sont dues à l'extrême obligeance de M. de Schulten.

cristaux sont à deux axes, le plan des axes est perpendiculaire à *p*. »

Densité à 0°..... 3,9

Le métaphosphate uraneux semble être isomorphe avec le métaphosphate de thorium décrit par M. Troost (¹). On peut, en effet, faire cristalliser ensemble, et en toutes proportions, dans l'acide métaphosphorique fondu, le métaphosphate de thorium et le métaphosphate uraneux; on obtient ainsi une poudre cristalline homogène et non un mélange de cristaux blancs et de cristaux verts.

Propriétés chimiques. Action de la chaleur. — Si l'on chauffe à l'abri de l'air le métaphosphate uraneux à une température voisine de la fusion de la porcelaine, il fond, puis perd lentement de l'anhydride phosphorique. Pour le montrer, du métaphosphate uraneux, contenu dans une nacelle de platine, a été chauffé, dans un tube de porcelaine traversé par un courant de gaz carbonique sec, 5 heures au four Schlœsing; à la fin de l'opération, le tube n'était pas fondu, mais fortement incurvé. Le contenu de la nacelle n'était plus homogène. A la partie inférieure il y avait un verre vert très foncé constitué par du métaphosphate uraneux en partie décomposé, et au-dessus une matière blanche constituée par du pyrophosphate uraneux. Le tube de porcelaine très corrodé, lavé à l'eau distillée, a donné une solution d'acide phosphorique qui a été caractérisé par le molybdate d'ammoniaque.

Analyse du verre vert.

	Trouvé.	Calculé pour 2 P ² O ⁵ , UO ² .
P ² O ⁵	46,4	51,0
UO ²	53,1	48,9
	<u>99,5</u>	<u>99,9</u>

(¹) *Comptes rendus*, t. CI, 1855, p. 210.

Analyse de la matière blanche.

	Calculé
Trouvé. pour P^2O^5, UO^2 .	
P^2O^5	35,8 34,2

Action de l'hydrogène. — Si l'on chauffe du métaphosphate uraneux dans un courant d'hydrogène sec, on constate, à la sortie du tube dans lequel se fait cette opération, un dégagement d'hydrogène phosphoré et de phosphore. Si l'on maintient la chauffe pendant quelques heures au four Mermet, on peut enlever au phosphate tout son anhydride phosphorique. La matière brune qui reste dans le tube est formée de protoxyde d'uranium pur; dissoute dans l'acide azotique, elle ne précipite plus par le molybdate d'ammoniaque.

Les autres phosphates uraneux se comportent identiquement de même vis-à-vis de la chaleur et de l'hydrogène.

Action des réactifs. — Le métaphosphate uraneux anhydre ainsi que tous les phosphates uraneux anhydres, tant simples que doubles, sont inaltérables à l'air.

Les acides chlorhydrique, azotique, sulfurique, même concentrés et bouillants, sont sans action sur le métaphosphate uraneux.

Les lessives alcalines concentrées et chaudes l'attaquent superficiellement en lui donnant une coloration noire; il y a formation de phosphate alcalin et d'oxyde uraneux qui forme enduit protecteur. Les alcalis fondus donnent un phosphate alcalin et de l'uranate amorphe, par suite de la présence de l'oxygène de l'air. Les carbonates alcalins au rouge donnent, à l'abri du contact de l'air, un phosphate et de l'oxyde; en présence de l'air, un phosphate et un uranate. Les alcalis et les carbonates alcalins réagissent de même sur tous les phosphates uraneux. Au rouge, ces réactions sont faciles.

Les chlorures alcalins fondus réagissent d'une manière assez compliquée sur le métaphosphate uraneux. Si l'on opère dans un courant de gaz inerte rigoureusement sec, le chlorure alcalin décompose d'abord le métaphosphate en pyrophosphate et en anhydride phosphorique. L'anhydride phosphorique mis en liberté réagit sur le chlorure alcalin en excès pour donner de l'oxychlorure de phosphore et du phosphate alcalin. Celui-ci réagit à son tour très facilement, surtout si l'on élève la température, sur le pyrophosphate ou sur l'orthophosphate, qui se forme probablement aussi, pour donner un phosphate double.

C'est du moins ainsi qu'il est possible d'interpréter les expériences suivantes :

On a placé 1 partie de métaphosphate uraneux et 5 parties de chlorure de potassium dans une grande nacelle en or placée à l'intérieur d'un tube de porcelaine traversé par un courant de gaz carbonique sec (séché par son passage sur 7^m de tubes à ponce sulfurique et phosphorique). On chauffe très doucement au rouge sombre. A la sortie du tube, on peut constater le dégagement de vapeurs chlorurées et phosphorées. Après refroidissement, le contenu de la nacelle est traité par l'eau bouillante. L'eau dissout le chlorure de potassium et du phosphate de potasse et laisse une poudre blanche mêlée de beaucoup de paillettes d'or. On enlève l'or en agitant longtemps avec du mercure. La poudre blanche, examinée au microscope, est formée de cristaux ayant conservé la forme de ceux du métaphosphate uraneux, mais l'analyse montre qu'on a affaire au pyrophosphate uraneux.

	Trouvé.	Calculé pour $P^2O^5 UO^2$.
P^2O^5	35,8	34,2
UO^2	64,2	65,7
	99,6	99,9

Si l'on recommence la même opération dans une nacelle de porcelaine, en chauffant plus fort, on obtient un mélange de cristaux en général mal formés de pyrophosphate blanc et des cristaux vert foncé beaucoup plus beaux, pratiquement inattaquables dans l'acide azotique bouillant. La quantité de ces cristaux verts semble augmenter avec la température; mais, même en chauffant longtemps et en évaporant presque à sec le chlorure de potassium, on n'arrive jamais à avoir un produit exempt de pyrophosphate. Les cristaux verts sont identiques aux cristaux $3P^2O^5, 4UO^2, K^2O$ ($3P^2O^5, 8UO, K^2O$), dont on trouvera le mode de préparation au Chapitre II.

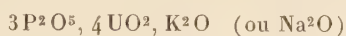
Avec le chlorure de sodium on observe les mêmes réactions, mais la formation de pyrophosphate uraneux est presque immédiatement suivie de celle du phosphate double $3P^2O^5, 4UO^2, Na^2O$ ($3P^2O^5, 8UO, Na^2O$), de sorte qu'il est impossible d'avoir le pyrophosphate seul; on a un mélange des deux corps. Au rouge vif, en évaporant une grande partie du chlorure de sodium, on obtient seulement le composé $3P^2O^5, 4UO^2, Na^2O$.

	Trouvé.	Calculé pour $3P^2O^5, 4UO^2, Na^2O$.
P^2O^5	27,7	27,0
UO^2	68,4	69,0
Na^2O	»	3,9
	96,1	99,9

Si, au lieu d'employer comme gaz inerte de l'acide carbonique rigoureusement sec, on emploie de l'acide carbonique très chargé de vapeur d'eau, on n'a naturellement pas de dégagement d'oxychlorure de phosphore, mais simplement un abondant dégagement d'acide chlorhydrique. L'anhydride phosphorique du métaphosphate uraneux lui est progressivement enlevé avec, en présence de l'eau, formation, aux dépens du chlorure alcalin, de

phosphate alcalin et de gaz chlorhydrique. Finalement on n'obtient plus que de l'oxyde uraneux brun noirâtre amorphe mêlé ou non de phosphates doubles riches en alcali.

En employant du gaz carbonique simplement séché par son passage dans deux laveurs à acide sulfurique, les résultats sont intermédiaires entre les deux cas extrêmes : acide carbonique sec et acide carbonique très humide. En général on n'observera plus la formation de pyrophosphate uraneux ; on aura encore le phosphate double

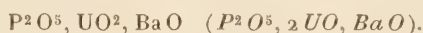


insoluble dans l'acide azotique, mais il sera mêlé d'une grande quantité de phosphate double plus alcalin



très facilement soluble dans l'acide azotique.

Les chlorures alcalino-terreux donnent lieu à des phénomènes analogues. Avec l'acide carbonique sec on a les phosphates doubles de la forme



Étude du métaphosphate uranique d'Hautefeuille et Margottet. — Hautefeuille et Margottet, dans leur étude générale sur les métaphosphates, ont décrit un métaphosphate uranique auquel ils ont attribué la formule (sans donner d'analyse) $3\text{P}^2\text{O}^5, \text{UO}^3$ ($3\text{P}^2\text{O}^5, \text{U}^2\text{O}^3$). Ce sont de beaux cristaux d'un vert émeraude en tables rectangulaires dérivant d'un prisme orthorhombique ; l'examen en lumière polarisée décèle dans tous les cristaux un peu épais l'existence d'éléments maclés formant des bandes rectilignes obliques par rapport au contour rectangulaire. Ce corps est d'autant plus intéressant que c'est, je crois, le seul exemple d'un sel uranique où les trois oxygènes unis à l'uranium jouissent des mêmes propriétés. Je n'ai jamais pu reproduire ce composé et, comme on va le voir, j'ai toujours obtenu du métaphosphate uraneux

Une partie du phosphate d'uranyle bien jaune (sur lequel on avait évaporé plusieurs fois de l'acide azotique en faisant suivre chaque évaporation d'une légère calcination) a été fondue avec quatre parties d'acide métaphosphorique dans un creuset d'or. Tout le pyrophosphate s'est dissous en jaune à basse température, puis on a porté le contenu du creuset au rouge. Au-dessus du rouge sombre la masse s'est épaissie en verdissant, de grosses bulles de gaz sont venues crever à la surface du mélange en fusion qui s'est finalement pris en une masse pâteuse d'un beau vert. Le contenu du creuset épuisé par l'eau a laissé une superbe matière vert émeraude insoluble dans les acides même bouillants. En employant le sesquioxyde d'uranyle au lieu du pyrophosphate on arrive identiquement aux mêmes résultats. On obtient encore le même corps en chauffant le sesquioxyde, ou un phosphate d'uranyle ou un sel quelconque d'uranyle à acide volatil avec de l'acide orthophosphorique cristallisé et en portant progressivement au rouge.

Pour analyser ce produit on l'a attaqué au creuset de platine à l'air par du carbonate de soude. Il se forme ainsi un mélange d'uranate de soude et d'oxyde noir. On dissout le contenu du creuset dans l'acide azotique, et dans la liqueur jaune obtenue on dose soit l'acide phosphorique seul par la liqueur molybdique, soit l'acide phosphorique et l'uranium par deux précipitations à l'état de phosphate d'uranyle, comme cela a été indiqué à propos de l'analyse du phosphure.

	Trouvé.		Calculé pour	
	Produit obtenu en partant de			
	UO^3 .	$\text{P}^2\text{O}^5, 2\text{UO}^3$.	$2\text{P}^2\text{O}^5, \text{UO}^3$.	$3\text{P}^2\text{O}^5, \text{UO}^3$.
P^2O^5 ...	51,1	51,6	51,0	59,6
UO^3 ...	48,4	48,2	48,9	38,0
	99,5	99,8	99,9	

(¹) Produit obtenu en partant de l'acide orthophosphorique.

Le corps analysé est donc bien du métaphosphate uraneux, et non un phosphate uranique.

On ne peut guère faire que quatre hypothèses relativement à la formation de ce phosphate uraneux, alors que tout indiquait qu'on devait obtenir un phosphate uranique : 1° l'or du creuset aurait réagi par ses impuretés, pour réduire le composé uranique; 2° il y aurait eu des traces de matière réductrice dans l'acide phosphorique; 3° les gaz de la flamme du Bunsen auraient opéré la réduction; 4° le composé uranique, primitivement formé en dissolution dans l'acide métaphosphorique, se serait décomposé en oxygène et phosphate uraneux sous l'influence de la chaleur. En examinant successivement ces quatre hypothèses, il semble que la dernière est la seule vraisemblable.

1° Nature de la matière du creuset; en opérant dans un creuset de porcelaine on arrive identiquement au même résultat comme le montre l'analyse suivante :

	Trouvé.	Calculé pour $2\text{P}^2\text{O}^5, \text{UO}^2$.
P^2O^5	51,3	51,0
UO^2	»	48,6
		99,9

2° Matières réductrices dans l'acide phosphorique; on chauffe progressivement au rouge 1 partie de nitrate d'uranyle avec 3 à 4 parties d'acide orthophosphorique. L'analyse donne :

	Trouvé.	Calculé pour $2\text{P}^2\text{O}^5, \text{UO}^2$.
P^2O^5	51,0	51,0
UO^2	47,9	48,9
	98,9	99,9

3° Réduction par la flamme du Bunsen; on opère comme

en 2° mais dans un creuset de Rose et en faisant arriver constamment par le couvercle un rapide courant d'oxygène et l'on refroidit très lentement dans ce gaz; on a encore un métaphosphate uraneux.

	Trouvé.		Calculé pour $2\text{P}^2\text{O}^5, \text{UO}^2$.
P^2O^5	51,6	52,0	51,0
UO^2	48,4	48,5	48,9
	100,0	100,5	99,9

4° Décomposition en oxygène et métaphosphate uraneux du métaphosphate uranique qui aurait dû se former. C'est l'hypothèse la plus vraisemblable et je vais tâcher de la justifier : dans toutes ces opérations on voit toujours, au-dessus du rouge sombre, se dégager de la matière en fusion de grosses bulles de gaz; ce gaz est de l'oxygène; si l'on vient à approcher des bulles, au moment où elles crèvent, une allumette, présentant encore quelques points en ignition, on peut la rallumer, bien qu'assez difficilement. Ce dégagement gazeux est tout aussi manifeste si l'on vient à projeter dans l'acide métaphosphorique porté au rouge un phosphate quelconque d'uranyle anhydride : on a presque immédiatement une vive effervescence.

Pour bien mettre en évidence ce dégagement d'oxygène des composés uraniques sous l'influence de l'acide métaphosphorique fondu, j'ai opéré dans le vide en pompant les gaz qui se dégagent. La matière était placée avec l'acide métaphosphorique dans un ballon de porcelaine bien vernissée. Le col du ballon était en communication avec un laveur de Cloëz très allongé qu'on pouvait refroidir par un mélange de neige carbonique et d'acétone pour condenser l'eau formée. Le laveur de Cloëz était relié par un tube en plomb à une trompe à mercure. Tous les joints étaient soigneusement mastiqués au Golaz. On fait le vide, puis on chauffe le ballon au rouge. A un moment donné

il se produit un vif dégagement de gaz. On le pompe et l'on ne s'arrête que quand la trompe fait entendre pendant un long moment un son sec. Le gaz recueilli n'est pas absorbable par la potasse, et est entièrement absorbable, sauf un léger résidu dont on n'a pas tenu compte, par le pyrogallate de potasse. En chauffant dans le ballon de porcelaine du pyrophosphate d'uranyle anhydre on a eu un dégagement d'oxygène égal en poids à 3,9 pour 100. La théorie indique 4,4 pour les deux O uraniques de $P^2O^5, 2[(UO^2)O]$. De même, en employant l'uranate de soude anhydre UO^3Na^2O , on a un dégagement d'oxygène de 4,56 pour 100, la théorie nécessite 4,57.

Il y a donc, sous l'influence de l'acide métaphosphorique fondu au rouge, décomposition des composés uraniques avec perte d'oxygène et formation de composés uraneux. Ce résultat est infiniment moins surprenant si l'on examine l'action de la chaleur sur les phosphates d'uranyle anhydres; plus le phosphate est riche en acide phosphorique plus il perd facilement de l'oxygène. Le phosphate d'uranyle anhydre (calciné faiblement dans un courant d'oxygène sec) est placé dans une nacelle de platine à l'intérieur d'un tube de porcelaine chauffé au four Schlœsing. Dans le tube on fait le vide à la trompe et l'on recueille le gaz dégagé; il n'est pas absorbable par la potasse et est absorbable par le pyrogallate de potasse. Avec le métaphosphate d'uranyle obtenu par calcination du phosphate acide d'uranyle on observe un dégagement d'oxygène presque total.

	Trouvé.	Calculé.
O	3,2	3,8

En opérant avec le pyrophosphate ou l'orthophosphate d'uranyle anhydre, il faut chauffer plus fort pour avoir un dégagement gazeux, et le tube de porcelaine est toujours ou fondu ou tout au moins complètement aplati et obstrué avant le complet dégagement d'oxygène.

Étude du métaphosphate de Johnsson. — Johnsson, dans une étude sur les phosphates de Madrell, a préparé un métaphosphate auquel il attribue la formule $2P^2O^5, UO^3$ ($2P^2O^5, U^2O^3$). Il le prépare en ajoutant à de l'acide métaphosphorique fondu du sulfate anhydre d'uranyle tant qu'il s'en dissout; la couleur de la dissolution est jaune; en élevant la température pour chasser complètement l'acide sulfurique la couleur jaune passe au vert et le métaphosphate cristallise assez difficilement. Tables rectangulaires de couleur verte insolubles dans les acides, de poids spécifique 3,818.

D'après ce qui a été dit à propos du sel de Hautefeuille et Margottet, il est bien évident que le phosphate de Johnsson et celui d'Hautefeuille et Magottet sont identiques. L'analyse du produit préparé selon les indications de Johnsson donne :

	Trouvé.	Calculé pour	
		$2P^2O^5, UO^3$	$2P^2O^5, UO^3$
P^2O^5	52	51,0	49,6
UO^3	47,8	48,9	47,5
O.....	»	»	2,7
	99,8	99,9	99,9

J'ai cherché à établir par des réactions chimiques que le phosphate de Johnsson est bien un sel uraneux et non un sel d'uranyle; cela est malheureusement assez difficile à cause de la grande résistance de ce corps aux divers réactifs. Les carbonates alcalins, les chlorures alcalins et alcalino-terreux, l'acide orthophosphorique sont les seuls corps qui exercent sur lui une action bien sensible.

Fondu avec du carbonate de soude sec dans un courant de gaz carbonique, le sel de Johnsson donne de l'oxyde d'uranium et non de l'uranate de soude jaune foncé comme le font les phosphates d'uranyle.

De même, fondu dans un courant de gaz carbonique sec avec des chlorures alcalins ou alcalino-terreux, il donne

des produits cristallisés verts, alors que, si c'était un sel d'uranyle, on aurait vraisemblablement des produits jaunes.

Enfin, chauffé 24 heures en tube scellé vers 175° à 200° avec une solution à 50 pour 100 d'acide orthophosphorique, le vide ayant été fait dans le tube avant de le fermer, le métaphosphate uraneux donne une solution verte; au fond du tube se trouvent des aiguilles vertes très fines et très ténues, sans contour déterminé, toujours mêlées de métaphosphate n'ayant pas réagi. Il est à peu près impossible de séparer la poudre verte de la solution, car cette solution verte additionnée d'eau forme une gelée épaisse; on ne peut donc pas laver cette poudre, et, comme elle n'est jamais très homogène, je n'en ai pas poursuivi l'étude; elle semble à peu près insoluble dans l'acide chlorhydrique, un peu plus soluble dans l'acide azotique bouillant. La solution verte présente tous les caractères d'une solution d'un sel uraneux dans l'acide phosphorique. L'eau, comme on vient de le voir, y produit un précipité tellement gélatineux que tout le liquide ne forme plus qu'une gelée épaisse. Cette gelée est soluble dans l'acide chlorhydrique très concentré; mais, si l'on vient à étendre d'eau cette solution, il y a immédiatement reprécipitation d'un corps gris verdâtre qui présente tous les caractères d'un phosphate uraneux. La solution primitive verte additionnée d'ammoniaque, puis d'eau pour redissoudre le phosphate d'ammoniaque formé, donne un précipité floconneux gris verdâtre insoluble dans le carbonate d'ammoniaque et dans les carbonates alcalins. La potasse ou la soude donnent dans la solution verte un abondant précipité brun qui passe au noir par l'ébullition. Enfin, cette solution verte décolore le permanganate de potasse.

On peut donc affirmer, à la suite de cette étude, que l'acide métaphosphorique donne au-dessus du rouge

sombre avec les composés uraniques du métaphosphate uraneux. Ceci rend peu vraisemblable l'existence des sels décrits par Johnsson et par Hautefeuille et Margottet. Pour pouvoir affirmer la non-existence de ce dernier corps, il faudrait reprendre l'étude complète des métaphosphates d'aluminium, de fer, de chrome, surtout au point de vue cristallographique, puisque, d'après ces savants auteurs, leur phosphate uranique serait isomorphe avec ces trois derniers sels.

PYROPHOSPHATE URANEUX P^2O^5, UO^2 ($P^2O^5, 2UO$).

Préparation du phosphate amorphe. — On peut l'obtenir par calcination du phosphate cristallisé de M. Aloy $(PO^4)^2UH^2, 5H^2O$ dans un courant de gaz carbonique. Malheureusement, la préparation du phosphate hydraté est un peu pénible.

Il est préférable de préparer le phosphate acide d'uranyle $(PO^4)^2UO^2H^4, 3H^2O$ de le dessécher, de le calciner pour obtenir le métaphosphate amorphe et de réduire ce dernier corps. On a vu, à propos de l'étude du phosphate d'Hautefeuille et Margottet, que ce sel est réductible par la chaleur seule, mais c'est une préparation peu pratique. Il est infiniment préférable d'opérer la réduction par l'hydrogène dans un tube de verre chauffé par une grille à gaz. Il faut opérer à basse température, au rouge sombre, et ne pas faire passer trop longtemps le courant d'hydrogène, car il y a très facilement perte d'acide phosphorique à l'état d'hydrogène phosphoré. On obtient ainsi une poudre blanche légèrement rosée ou brune, amorphe, qui constitue le pyrophosphate uraneux :

	Trouvé.	Calculé pour P^2O^5, UO^2 .
P^2O^5	34,8	34,2
UO^2	64,6	65,7
	99,4	99,9

Si l'on faisait passer trop longtemps le courant d'hydrogène au rouge sombre, la poudre, de blanc, passerait au vert avec perte notable d'acide phosphorique entraîné à l'état d'hydrogène phosphoré. Enfin, comme on l'a vu à propos des propriétés chimiques du métaphosphate uraneux, on pourrait, au rouge vif, enlever ainsi tout l'acide phosphorique du phosphate.

Préparation du phosphate cristallisé. — J'ai d'abord essayé de faire cristalliser le pyrophosphate amorphe obtenu par l'une ou l'autre méthode indiquée plus haut en employant les propriétés minéralisatrices bien connues de l'acide chlorhydrique gazeux. Le pyrophosphate amorphe est placé dans une nacelle de platine à l'intérieur d'un tube de porcelaine chauffé au four Schlœsing. Le tube est traversé par un courant de gaz carbonique bien sec, entraînant du gaz chlorhydrique. En opérant à trop basse température, on n'a pas de cristaux; en chauffant plus fort, on obtient une masse blanche cristalline présentant des facettes à contours hexagonaux, mais semblant avoir subi un commencement de fusion. On a bien un pyrophosphate et non un chlorophosphate :

	Trouvé.	Calculé pour P^2O^5, UO^2 .
P^2O^5	34,9	34,2
UO^2	65,6	65,7
	100,5	99,9

En chauffant plus fort vers la température de ramollissement de la porcelaine une partie du pyrophosphate se dépose sur les parois du tube sans être beaucoup mieux cristallisée. Dans la nacelle on trouve alors, au-dessous d'une couche plus ou moins épaisse de pyrophosphate, une matière verte, cristalline et homogène répondant sensiblement à la formule $P^2O^5, 2 UO^2$ ($P^2O^5, 4 UO$), due à la décomposition du pyrophosphate par la chaleur.

	Trouvé.	Calculé pour $P^2O^5, 2 UO^2$.
P^2O^5	21,5	20,69
UO^2	77,5	79,30
	99,0	99,99

On obtient, plus simplement, des résultats un peu meilleurs, mais non encore satisfaisants au point de vue de la cristallisation, en chauffant comme plus haut, non le pyrophosphate uraneux amorphe, mais le métaphosphate d'uranyle et en le décomposant par la chaleur, en présence de gaz chlorhydrique; en pyrophosphate uraneux et oxygène.

	Trouvé.	Calculé pour $P^2O^5, 2 UO^2$.
P^2O^5	35,2	34,2
UO^2	65,3	65,7
	100,5	99,9

J'ai obtenu de meilleurs résultats par l'action au rouge des vapeurs d'oxychlorure de phosphore sur un oxyde quelconque d'uranium, ou sur un phosphate uranique. Daubrée (1) a reproduit l'apatite en faisant arriver des vapeurs de perchlorure de phosphore sur de la chaux chauffée au rouge sombre. J'ai essayé de même l'action du pentachlorure et du trichlorure de phosphore sur l'oxyde vert d'uranium. A la température du four Mermet il y a réaction, formation de phosphates verts indéterminés, partie dans la nacelle où est l'oxyde, partie sur les parois du tube de porcelaine contenant la nacelle; il y a en même temps formation de chlorure uraneux et probablement aussi de chlorophosphates. Je n'ai pas continué l'étude de ces produits, car ils sont très impurs : la porcelaine, en effet, est fortement attaquée (fait déjà signalé par Daubrée), il peut même se faire de grands trous dans le tube.

(1) *Études synthétiques de Géologie expérimentale*, p. 148, et *Comptes rendus*, t. XXXII, 1859, p. 684.

L'oxychlorure de phosphore donne des produits plus purs. Les vapeurs d'oxychlorure étaient entraînées par du gaz carbonique sec. Avec l'oxyde vert d'uranium la réaction ne se passe bien qu'au rouge vif. L'oxyde se transforme d'abord en phosphates verts uraneux qui à leur tour se changent en pyrophosphate blanc en même temps qu'il se volatilise des composés chlorés complexes de l'uranium et du phosphore dont l'étude n'a pas été poursuivie. Il ne faut pas mettre trop d'oxyde dans le tube, sans quoi la matière qui gonfle beaucoup pourrait en amener la rupture.

	Trouvé.	Calculé pour P^2O^5 , UO^2 .
P^2O^5	35,0	34,2
UO^2	65,1	65,7
	100,1	99,9

Le pyrophosphate uraneux est le composé le plus riche en anhydride phosphorique que l'on puisse ainsi obtenir. Le pyrophosphate uraneux, chauffé même pendant plusieurs heures dans des vapeurs d'oxychlorure de phosphore, ne réagit pas; c'est tout au plus si la matière verdit un peu.

Dans cette réaction, les cristaux sont mieux formés et l'attaque se fait à plus basse température si l'on remplace l'oxyde vert d'uranium par le pyrophosphate ou l'orthophosphate uranique. Il faut naturellement avoir soin de faire arriver très lentement les vapeurs d'oxychlorure, sans quoi le pyrophosphate serait presque amorphe.

D'après ce qui a été dit sur l'action des chlorures alcalins sur le métaphosphate uraneux, on pouvait être tenté de reproduire le pyrophosphate par réaction du chlorure double d'uranium et de potassium ou de sodium sur le pyrophosphate de potasse ou de soude. On n'obtient malheureusement que des mélanges de pyrophosphate et de phosphates doubles, ou rien que des phosphates doubles.

Avec le chlorure double d'uranium et de potassium et le pyrophosphate de potasse employés en quantité théorique en présence d'un excès de chlorure de potassium servant de fondant, on obtient un mélange de pyrophosphate uraneux blanchâtre mal cristallisé et de phosphates verts inattaquables dans l'acide azotique bouillant. La proportion de ces deux corps dépend essentiellement de la température à laquelle le mélange a été porté. En chauffant très peu on a surtout du pyrophosphate toujours mêlé d'un peu de vert. En augmentant ou en diminuant un peu les proportions des corps réagissants, on ne change pas le résultat. En chauffant très fort avec un excès de chlorure uraneux et en volatilisant une grande partie du chlorure de potassium, on a de beaux cristaux vert noirâtre toujours mêlés d'un peu de pyrophosphate. Ces cristaux constituent vraisemblablement le corps $3P^2O^5, 4UO^2, K^2O$ ($3P^2O^5, 8UO, K^2O$).

	Trouvé.	Calculé pour $3P^2O^5, 4UO^2, K^2O$.
P^2O^5	28,0	26,4
UO^2	66,7	67,6
K^2O	»	5,8
		99,8

Avec un grand excès de pyrophosphate de potasse on obtient un mélange de lamelles d'un beau vert de formule $4P^2O^5, 3UO^2, 6K^2O$ ($2P^2O^5, 3UO, 3K^2O$) mélangées d'octaèdres opaques de P^2O^5, UO^2, K^2O ($P^2O^5, 2UO, K^2O$), corps dont on trouvera la description au Chapitre II.

Avec le chlorure double d'uranium et de sodium et le pyrophosphate de soude, on arrive sensiblement aux mêmes résultats, mais la formation de pyrophosphate uraneux est un peu plus pénible.

Dans une opération exécutée à basse température on a obtenu un mélange de pyrophosphate uraneux et de corps

verts. En épuisant ce mélange par l'acide azotique bouillant, le pyrophosphate s'est dissous, laissant une poudre verte homogène peu attaquée; c'était le phosphate double $3\text{P}^2\text{O}^5, 4\text{UO}^2, \text{Na}^2\text{O}$ ($3\text{P}^2\text{O}^5, 8\text{UO}, \text{Na}^2\text{O}$).

	Trouvé.	Calculé pour $3\text{P}^2\text{O}^5, 4\text{UO}^2, \text{Na}^2\text{O}$.
P^2O^5	27,2	27,0
UO^2	67,9	69,0
Na^2O	»	3,9
		99,9

En opérant avec un grand excès de chlorure uraneux, on a exclusivement ce phosphate double.

	Trouvé.			Calculé pour $3\text{P}^2\text{O}^5, 4\text{UO}^2, \text{Na}^2\text{O}$.
P^2O^5 ...	27,0	27,1	27,3	27,0
UO^2 ...	67,7	»	68,0	69,0
Na^2O ...	»	»	»	3,9
				99,9

Propriétés physiques. — Cristaux blancs presque toujours mal formés, résultant de la combinaison du cube et de l'octaèdre, d'un blanc teinté de rose ou de brun; agissant parfois très faiblement sur la lumière polarisée par suite de défauts des cristaux.

Propriétés chimiques. — D'une manière générale le pyrophosphate uraneux jouit sensiblement des mêmes propriétés que le métaphosphate. On a déjà vu que la chaleur, l'hydrogène le décomposaient avec perte d'anhydride phosphorique. Les alcalis caustiques ou carbonatés agissent sur lui de la même manière que sur le métaphosphate.

Les chlorures alcalins réagissent d'une façon identique. Si l'on est absolument à l'abri de l'humidité, il y a formation d'oxychlorure de phosphore et de phosphate

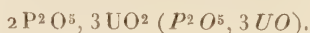
double et d'autant plus facilement qu'on chauffe plus fort. Les produits sont du reste moins homogènes et moins purs qu'avec le métaphosphate uraneux, surtout avec le chlorure de potassium. Ceci explique l'impossibilité qu'il y a à préparer du pyrophosphate uraneux pur par réaction du chlorure d'uranium et de sodium ou de potassium sur les phosphates alcalins.

La vapeur d'eau joue ici le même rôle que dans l'action des chlorures alcalins sur le métaphosphate uraneux. Avec un grand excès de vapeur d'eau on a surtout de l'oxyde uraneux; avec peu de vapeur d'eau on a des phosphates doubles très riches en alcalis, peu homogènes. Les analyses suivantes montrent bien le rôle de la sécheresse plus ou moins grande du courant de gaz carbonique dans lequel on opère :

	Trouvé.		Calculé pour :	
	CO ² sec.	CO ² séché sur un laveur à SO ⁴ H ² .	3 P ² O ⁵ , 4 UO ² Na ² O.	P ² O ⁵ UO ² Na ² O.
P ² O ⁵ ..	27,7	30,2	27,0	29,8
UO ² ..	68,4	57,8	69,0	57,1
Na ² O..	3,9 (par diff.)	11,2	3,9	13,0
	100,0	99,2	99,9	99,9

Ce qui distingue surtout au point de vue chimique le métaphosphate du pyrophosphate, c'est que ce dernier est lentement attaqué par les acides. La réaction difficile à froid est plus rapide à chaud, mais n'est jamais très énergique.

ORTHOPHOSPHATE URANEUX



Préparation de l'orthophosphate amorphe. — On précipite dans une atmosphère de gaz carbonique du chlorure uraneux par du phosphate trisodique. Le précipité

volumineux est assez difficile à laver; on arrive à le rassembler en le soumettant à deux ou trois congélations successives; il est dès lors assez peu altérable à l'air. Il vaut mieux cependant le filtrer et le laver dans un appareil à filtration de M. Tassilly (1). On le sèche et le calcine faiblement dans un courant d'hydrogène.

Préparation de l'orthophosphate cristallisé. — L'orthophosphate uraneux amorphe chauffé à un rouge modéré dans un courant d'acide carbonique sec entraînant de l'acide chlorhydrique se transforme en une poudre microcristalline verte répondant à la formule $2P^2O^5, 3UO^2$ ($P^2O^5, 3UO$).

	Trouvé.	Calculé pour $2P^2O^5, 3UO^2$.
P^2O^5	25,3	25,8
UO^2	74,0	74,1
	99,3	99,9

Si l'on chauffe dans cette préparation au rouge vif, la nacelle de platine, où se trouvait le phosphate amorphe, contient une matière aux trois quarts fondue au-dessus de laquelle se sont formées de belles lamelles très minces d'un vert pâle.

Elles sont formées par un phosphate uraneux non chloré, comme je m'en suis assuré, mais je n'en ai jamais eu assez pour pouvoir en faire l'analyse quantitative. En outre, un peu de phosphate avait été volatilisé et s'était partiellement combiné avec la couverte du tube de porcelaine. Dans cette réaction, il ne peut pas se produire de chlorophosphate par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'oxyde uraneux du phosphate; car l'eau formée réagirait sur le chlorure uraneux du chlorophosphate pour le détruire.

Pas plus que le pyrophosphate, on ne peut préparer

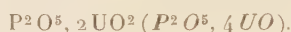
(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. XVII, 1899, p. 39.

l'orthophosphate par action du chlorure double d'uranium et de sodium ou de potassium sur les phosphates tribasiques alcalins. On n'obtient jamais par cette réaction que des phosphates doubles. Avec les sels de potasse on a le phosphate très bien cristallisé $3P^2O^5, 4UO^2, K^2O$ ($3P^2O^5, 8UO, K^2O$). L'orthophosphate uraneux réagit en effet sur les chlorures alcalins pour donner des chlorures doubles.

Propriétés physiques. — Poudre microcristalline d'un vert foncé présentant des facettes hexagonales; agissant sur la lumière polarisée.

Propriétés chimiques. — L'orthophosphate uraneux jouit des mêmes propriétés que les autres phosphates uraneux, mais est beaucoup plus facilement attaqué par les acides, surtout par l'acide azotique.

PHOSPHATE URANEUX BASIQUE



Préparation. — On a vu que le métaphosphate d'uranyle P^2O^5, UO^3 réduit avec précaution par l'hydrogène donne du pyrophosphate uraneux P^2O^5, UO^2 . Il m'a semblé intéressant d'examiner ce que donneraient dans les mêmes conditions les pyro et orthophosphates d'uranyle anhydres.

Le pyrophosphate d'uranyle amorphe est réduit par l'hydrogène en suivant exactement les mêmes précautions que pour la réduction du métaphosphate. On obtient ainsi une poudre d'un vert clair, homogène, répondant à la formule $P^2O^5, 2UO^2 (P^2O^5, 4UO)$.

	Trouvé.	Calculé pour $P^2O^5, 2UO^2$.
P^2O^5	21,1	20,6
UO^2	78,3	79,3
	99,4	99,9

Cette poudre amorphe placée dans une nacelle en platine a été chauffée dans un rapide courant d'acide chlorhydrique sec au four Schlœsing. Il faut chauffer modérément pour éviter la fusion de la masse. Après quelques heures de chauffe, le contenu de la nacelle a été traité par l'acide azotique froid pour dissoudre tout l'oxyde uraneux qui aurait pu être mis en liberté. La poudre ainsi traitée répondait à la formule $P^2O^5, 2UO^2$ ($P^2O^5, 4UO$).

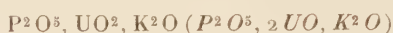
	Trouvé.		Calculé pour $P^2O^5, 2UO^2$.
P^2O^5	20,9	21,1	20,6
UO^2	79,0	»	79,3
	99,9		99,9

On peut opérer de même avec l'orthophosphate d'uranyle. Ce phosphate réduit avec précautions par l'hydrogène donne une poudre d'un vert noirâtre. Traitée comme plus haut par l'acide chlorhydrique gazeux, elle forme une masse verte cristalline mêlée de nombreux cristaux noirs d'oxyde uraneux. On épuise longuement par l'acide azotique froid et l'on fait l'analyse sur le corps ainsi purifié. Les cristaux ne sont jamais très homogènes et sont mêlés d'un peu de phosphate double : en effet l'orthophosphate d'uranyle préparé par précipitation de l'azotate d'uranyle par un orthophosphate alcalin employé en quantité théorique et soigneusement lavé retient toujours un peu d'alcali, soit à l'état d'uranate, soit à l'état de phosphate double.

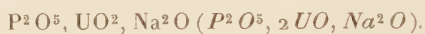
	Trouvé.	Calculé pour $P^2O^5, 2UO^2$.
P^2O^5	21,4	20,6
UO^2	78,1	79,3
	99,5	99,9

Propriétés. — Poudre d'un vert foncé, microcristalline, agissant sur la lumière polarisée.

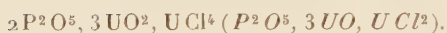
Facilement attaquant par l'acide azotique bouillant. Les chlorures alcalins dans une atmosphère absolument sèche le décomposent au rouge avec mise en liberté d'oxyde uraneux et formation de phosphates doubles qui par leur aspect semblent être les phosphates



et



CHLOROPHOSPHATE



N'ayant pu obtenir l'orthophosphate uraneux par l'action du chlorure double d'uranium et de potassium ou de sodium sur l'orthophosphate alcalin correspondant, j'ai essayé de supprimer le chlorure alcalin qui donnait un phosphate double. J'ai fait réagir au rouge très sombre le chlorure uraneux en excès sur l'acide métaphosphorique. Malheureusement, autant le maniement du chlorure double est facile, autant il est difficile de se servir du chlorure uraneux simple.

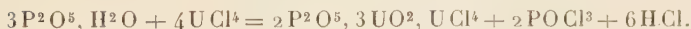
Un gros tube de verre vert est étiré à son extrémité antérieure et en son milieu; entre les deux étranglements on met de l'acide métaphosphorique. Dans la partie postérieure du tube on introduit rapidement un tube scellé dont on vient de casser les pointes contenant du chlorure uraneux anhydre. On bouche le gros tube par un bouchon de caoutchouc, par le trou duquel on fait arriver un courant d'anhydride carbonique très sec. Le tube étant purgé d'air, on chauffe au moyen d'une grille à gaz la partie antérieure qui contient l'acide métaphosphorique au rouge très sombre et la partie postérieure beaucoup plus fort de manière à volatiliser peu à peu tout le chlo-

rure uraneux. Celui-ci, en arrivant sur l'acide phosphorique, se combine en partie avec boursoufflement de la masse (le tube peut se boucher complètement) et abondant dégagement d'acide chlorhydrique.

Il faut un assez grand excès de chlorure uraneux pour que le phosphate cristallise convenablement. Les cristaux sont toujours très petits et adhèrent fortement au verre. On les isole par simple lavage à l'eau froide. Ils répondent à la formule $2P^2O^5, 3UO^2, UCl^4$. Avec la notation $U=120$, cette formule devient $P^2O^5, 3UO, UCl^2$ qui est celle d'une wagnérite.

	Trouvé.	Calculé pour $2P^2O^5, 3UO^2, UCl^4$.
P^2O^5	20,3	19,1
U	64,2	64,7
O	6,0 (par diff.)	6,4
Cl.....	9,5	9,5
	100,0	99,7

La réaction qui a permis de préparer ce corps peut être représentée par l'équation



Cette production de wagnérite chlorée est extrêmement importante, parce qu'elle permet des rapprochements avec les métaux donnant des wagnérites.

Il est préférable de remplacer l'acide métaphosphorique par un phosphate uraneux quelconque. Il faut prendre par exemple 1 partie de pyrophosphate uraneux pour 10 de chlorure. On laisse réagir 1 ou 2 heures le chlorure uraneux fondu sur le phosphate pour que la transformation soit complète. Puis on refroidit lentement. On a, après traitement à l'eau froide, un produit bien cristallisé qui est le même que celui obtenu plus haut, comme

le montre l'analyse suivante :

	Trouvé.	Calculé pour $2\text{P}^2\text{O}_5; 3\text{UO}_2, \text{UCl}^4.$
P^2O_5	19,2	19,1
U.....	64,9	64,7
O.....	6,1 (par diff.)	6,4
Cl.....	9,8	9,5
	100,0	99,7

Propriétés physiques. — « Cristaux verts appartenant au système orthorhombique.

» Rapport des axes :

$$a:b:c = 0,8376:1:0,7473.$$

» On observe les faces $m(110)$, $a^2(102)$ et parfois $h^1(100)$ très réduite. Les cristaux sont tantôt allongés suivant l'axe c , tantôt aplatis dans le plan des axes a et b , ou suivant deux faces m . Les faces a^2 sont souvent très inégalement développées. Les reflets sont bons.

Angles des normales.

	Observé.	Calculé.
$a^2a^2(102)(\bar{1}02)$	$*48^{\circ} 5'$	»
$ma^2(110)(102)$	$*71.48$	»
$mm(110)(1\bar{1}0)$	80. 0	$79^{\circ} 54'$
$a^2h^1(102)(100)$	66. 3	$65.57'\frac{1}{2}$

» Les cristaux sont souvent maclés suivant $a^2(102)$; l'angle rentrant sur $m(110)$: observé $36^{\circ} 34'$, calculé $36^{\circ} 24'$.

» Sur les faces $m(110)$ l'extinction est longitudinale. Si l'on observe un cristal au microscope, en lumière polarisée parallèle dans la direction de l'axe c , on voit que l'extinction se fait suivant les diagonales du rhombe formé par les traces du prisme. Les cristaux sont pléochroïques.

» Il y a deux clivages nets : l'un suivant $\alpha^2(102)$ (l'angle α^2 : face de clivage a été trouvé égal à $48^\circ 3'$, calculé $48^\circ 5'$) et l'autre suivant $h^1(100)$ (pour l'angle α^2 : face de clivage il a été trouvé les valeurs $65^\circ 50'$ et $66^\circ 12'$, calculé $65^\circ 57' \frac{1}{2}$).

» M. de Schulten, dans un travail communiqué à la Société de Minéralogie (séance du 13 juin 1907), a trouvé pour la wagnérite chlorée de calcium, composé orthorhombique, le rapport des axes

$$a : b : c = 0,8894 : 1 : 0,7790.$$

» La wagnérite chlorée d'uranium est ainsi voisine de la wagnérite de calcium. » (A. DE SCHULTEN.)

Propriétés chimiques. — Cristaux peu solubles dans l'acide chlorhydrique, solubles dans l'acide azotique et dans l'eau régale.

CHAPITRE II.

Phosphates doubles uraneux.

MM. Troost et Ouvrard ⁽¹⁾ ont fait l'étude complète des phosphates doubles de thorium et des métaux alcalins; ils ont montré le parti que l'on pouvait tirer de l'étude de ces phosphates pour établir des analogies ou des différences entre les métaux. M. Ouvrard a étendu cette étude à un grand nombre d'autres métaux ⁽²⁾ et entre autres à l'uranium ⁽³⁾ en tant qu'uranyle. Déjà, M. H. Grandeau ⁽⁴⁾ avait signalé un phosphate double d'uranyle et de potassium. Il m'a semblé intéressant d'entreprendre une étude analogue pour les phosphates doubles uraneux; je l'ai

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. XVII, 1889, p. 227.

(2) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. XVI, 1889, p. 289.

(3) *Comptes rendus*, t. CX, 1890, p. 1333.

(4) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. VIII, 1886, p. 223.

déjà ébauchée à propos des phosphates simples. J'ai successivement étudié les phosphates doubles que donne l'uranium avec le potassium et avec le sodium, puis j'ai essayé d'étendre ces résultats aux métaux alcalino-terreux.

Cette étude est assez pénible. L'oxyde uraneux se dissout très mal dans les phosphates alcalins, sauf dans les métaphosphates. Comme, d'autre part, il faut opérer dans l'acide carbonique pour prévenir toute oxydation, il est impossible de suivre le mode opératoire de MM. Troost et Ouvrard et d'ajouter progressivement, jusqu'à saturation, l'oxyde uraneux dans le phosphate fondu. J'ai alors dû opérer d'une des deux manières suivantes :

Le phosphate alcalin anhydre additionné ou non de chlorure alcalin est intimement mélangé avec de l'oxyde uraneux en excès. On place le mélange dans un creuset de Rose en platine ou en or. On fond la matière dans un courant de gaz carbonique et l'on maintient la chauffe au maximum pendant quelques heures. On imprime au creuset quelques petites secousses pour faire tomber au fond tout le protoxyde non dissous. On procède alors, toujours dans l'acide carbonique, à un refroidissement lent pour amener la cristallisation du phosphate double. Le mieux est de ne pas baisser la flamme du Bunsen, mais de l'écartier de l'axe du creuset de façon qu'un des côtés du creuset soit à une température plus élevée que l'autre; on écarte progressivement le Bunsen jusqu'à ce que le creuset ne soit plus au rouge sombre. Ce refroidissement doit durer de 5 à 6 heures, quelquefois 10 heures. On détache le culot du creuset froid, on sépare au burin la partie inférieure qui contient tout le protoxyde inattaqué. La partie supérieure du culot, traitée par l'eau, abandonne le phosphate double.

On peut aussi opérer dans un tube de porcelaine traversé par un courant de gaz carbonique sec chauffé au

four Mermet. On met le mélange intime de phosphate et d'oxyde à l'un des bouts A d'une grande nacelle (celles de Saxe n° 00 sont très commodes), on achève de la remplir avec du phosphate ou du chlorure alcalin. On chauffe alors le tube contenant la nacelle, puis, quand on veut provoquer la cristallisation, on laisse grand ouvert le brûleur qui chauffe l'extrémité A de la nacelle, on baisse celui qui chauffe le milieu, et l'on éteint celui qui chauffe l'extrémité B. Au bout d'un temps plus ou moins long tout le phosphate double est venu cristalliser en B, laissant l'excès d'oxyde en A.

PHOSPHATES DOUBLES D'URANIUM ET DE POTASSIUM.

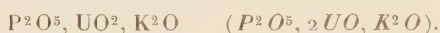
Analyse. — L'acide phosphorique et l'uranium ont été dosés comme il a été dit au Chapitre I. La potasse a été dosée par le procédé classique de Corenwinder et Contamine ⁽¹⁾. La matière est attaquée par l'acide azotique, on évapore à sec, on transforme les azotates en chlorures par deux ou trois évaporations avec de l'acide chlorhydrique, puis on précipite la potasse par le chlorure de platine, et l'on termine le dosage à la manière habituelle.

Le phosphate $3P^2O^5, 4UO^2, K^2O$ n'est pas attaquable par l'acide azotique. Le plus simple pour le dissoudre consiste à le traiter, dans une capsule de platine munie de son couvercle, par de l'acide fluorhydrique auquel on ajoute peu à peu de l'acide azotique en chauffant. Quand tout est dissous, on évapore à sec, chasse l'acide fluorhydrique par de l'acide sulfurique que l'on évapore complètement. Puis on dissout le résidu laissé dans la capsule par de l'eau fortement acidifiée par de l'acide chlorhydrique, et l'on termine comme plus haut.

(¹) GRANDEAU, *Traité d'analyse des matières agricoles*, 3^e édition, t. I, p. 92.

Métaphosphate de potasse. — J'ai d'abord essayé d'obtenir un phosphate double par le procédé indiqué par Hautefeuille et Margottet : fusion de l'acide métaphosphorique et de l'oxyde ou du phosphate précipité avec des quantités croissantes de métaphosphate de potasse. Si la proportion de métaphosphate de potasse atteint 50 pour 100 de la masse en fusion on n'a, en reprenant par l'eau, que des produits solubles. Avec une proportion moindre il se produit surtout du métaphosphate uraneux, plus ou moins mêlé de prismes hexagonaux dont il a été impossible de faire l'analyse.

L'oxyde uraneux fondu avec du métaphosphate de potasse seul donne beaucoup de produits solubles. Si l'oxyde est en grand excès, on a des produits verts mal cristallisés. On n'obtient de bons résultats qu'en ajoutant au métaphosphate de potasse le double de son poids de chlorure de potassium. On obtient ainsi des cristaux verts répondant à la formule



	Trouvé.		Calculé pour $\text{P}^2\text{O}^5, \text{UO}^2, \text{K}^2\text{O}.$
P^2O^5	28,4	28,4	27,9
UO^2	53,1	»	53,5
K^2O	17,5	17,4	18,5
	99,0		99,9

« Cristaux orthorhombiques opaques d'un vert pâle. On observe les faces $m(110)$ et $e^1(011)$. Rapport des axes :

$$a : b : c = 0,3711 : 1 : 0,3902.$$

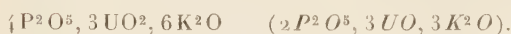
Angle des normales.

	Observé.	Calculé.
$mm(110)(1\bar{1}0)$	40.43^0	»
$me^1(110)(011)$	82.44	»
$me^1(110)(0\bar{1}1)$	97.17	$97.16'$

» Les reflets sont mauvais; ceux des faces *m* sont les meilleurs. » (A. DE SCHULTEN.)

Cristaux facilement solubles dans l'acide azotique avec formation d'une liqueur verte; dès qu'on chauffe un peu, elle passe au jaune avec dégagement de vapeurs nitreuses. Cette transformation se fait toute seule si l'on attend un peu. Soluble en vert dans l'acide chlorhydrique concentré; si l'on ajoute de l'eau à cette solution, il y a précipitation de phosphate uraneux extrêmement gélatineux. Ce sont là des caractères communs à tous les phosphates doubles solubles dans les acides.

Pyrophosphate de potasse. — L'oxyde uraneux est beaucoup moins soluble dans le pyro que dans le métaphosphate de potasse. Il est bon d'ajouter au phosphate de potasse de une à deux fois son poids de chlorure de potassium. On n'obtient jamais qu'un seul composé :



		Calculé pour
	Trouvé.	$4 \text{P}^2\text{O}^5, 3 \text{UO}^2, 6 \text{K}^2\text{O}.$
P^2O^5	28,6	29,1
UO^2	41,5	41,8
K^2O	29,2	28,9
	99,3	99,8

Cristaux lamellaires transparents, d'un beau vert, ayant rarement des contours déterminés; quelquefois on observe des cristaux à contours hexagonaux un peu allongés.

En lumière polarisée parallèle, l'extinction se fait selon les diagonales.

Les cristaux sont à deux axes très rapprochés; le plan des axes optiques est perpendiculaire à la grande face. Ces cristaux sont donc probablement orthorhombiques.

Ils sont solubles dans les acides.

Phosphate tripotassique. — L'oxyde uraneux est à

peine soluble dans le phosphate tripotassique. Quand on reprend la masse par l'eau, on a une solution brunâtre.

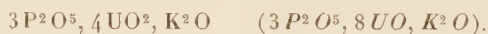
J'ai essayé alors de remplacer l'oxyde uraneux par le phosphate double P^2O^5 , UO^2 , K^2O . En fondant ce phosphate avec son poids de phosphate de potasse, en présence d'un excès de chlorure de potassium, on a le phosphate $4P^2O^5$, $3UO^2$, $6K^2O$. En doublant la quantité de phosphate de potasse, on obtient une précipitation d'oxyde uraneux dans le fond du creuset. A la partie supérieure, on voit dans la masse des paillettes d'un blanc légèrement bleuâtre. Si l'on essaie de traiter par l'eau le sommet du culot pour les séparer, il y a dissolution des paillettes en même temps que du reste du culot. La solution est brune; au bout d'un certain temps, elle laisse déposer de l'oxyde uraneux; les acides y donnent un précipité verdâtre.

Quelques paillettes très altérées ont pu être analysées :

	Trouvé.
P^2O^5	20,2
UO^2	46,8
K^2O	30,9
	97,9

A l'air humide, elles s'altèrent lentement en se transformant en phosphate uranique jaune.

On a vu, à propos de l'orthophosphate uraneux, que, quand on cherchait à le préparer par action du chlorure double d'uranium et de potassium sur l'orthophosphate de potasse, on n'obtenait que le phosphate double



Pour préparer ce phosphate double, il faut n'employer qu'un faible excès de chlorure uraneux; sans cela la nacelle de porcelaine où l'on opère est profondément attaquée et le produit obtenu est très impur. Il faut avoir

recours à une fusion au chlorure de plomb pour l'avoir à peu près homogène.

	Trouvé.	Calculé pour $3P_2O_5, 4UO_3, K_2O$.
P_2O_5	26,4	26,4
UO_2	66,9	67,6
K_2O	6,0	5,8
	99,3	99,8

Avec le chlorure double d'uranium et de potassium en grand excès, l'analyse donne :

	Trouvé.
P_2O_5	27,0
UO_2	68,5

Propriétés. — Ce phosphate double se présente en cristaux vert foncé très petits, probablement tricliniques.

Il est pratiquement insoluble dans les acides azotique et chlorhydrique concentrés, même à l'ébullition. Attaquable par l'eau régale fluorhydrique.

PHOSPHATES DOUBLES D'URANIUM ET DE SODIUM.

Analyse. — Les dosages de l'acide phosphorique et de l'uranium ont été effectués comme au Chapitre I.

Pour doser la soude on a d'abord dissous la matière soit dans l'acide azotique, soit dans l'eau régale fluorhydrique, puis évaporé à sec avec de l'acide sulfurique, comme il a été dit pour la potasse. La liqueur azotique ou sulfurique faiblement acide est portée à l'ébullition; on ajoute de l'acétate d'ammoniaque qui précipite tout l'uranium à l'état de phosphate d'uranyle et une partie de l'acide phosphorique. On filtre. A la liqueur filtrée refroidie on ajoute du perchlorure de fer en grand excès, et de l'acétate d'ammoniaque si c'est nécessaire. On porte à l'ébullition; le fer précipite en entraînant tout l'acide phosphorique. Si la liqueur surnageante n'est pas abso-

lument incolore on y ajoute quelques gouttes d'ammoniaque pour achever de précipiter le fer. On filtre. La liqueur filtrée ne contient plus que des sels ammoniacaux et toute la soude du phosphate; on dose alors la soude à l'état de sulfate à la manière ordinaire.

Métaphosphate de soude. — L'oxyde uraneux se dissout assez bien dans le métaphosphate de soude; si l'oxyde uraneux est en trop faible quantité on n'a que des produits solubles. Dans le cas contraire on obtient, surtout en présence de chlorure de sodium, de beaux cristaux vert foncé répondant à la formule $3P^2O^5, 4UO^2, Na^2O$ ($3P^2O^5, 8UO, Na^2O$) :

	Trouvé.	Calculé pour $3P^2O^5, 4UO^2, Na^2O.$
P^2O^5	26,9	27,0
UO^2	69,1	69,0
Na^2O	3,7	3,9
	99,7	99,9

« Cristaux monocliniques.

» Le rapport des axes est

$$a : b : c = 2,5605 : 1 : 1,1918.$$

» On observe les faces $h^1(100)$, $m(110)$, $p(001)$, $d^{\frac{1}{2}}(111)$, $b^{\frac{1}{2}}(\bar{1}\bar{1}1)$ et $d^{\frac{1}{2}}d^{\frac{1}{2}}h^1(311)$.

Angles des normales.

	Observé.	Calculé.
$b^{\frac{1}{2}}h^1(\bar{1}\bar{1}1)(\bar{1}00)$	*79.50 ⁰	» ⁰
$b^{\frac{1}{2}}p(\bar{1}\bar{1}1)(001)$	*54. 3	»
$p h^1(001)(100)$	*78.57	»
$m h^1(110)(100)$	68.19	68.18
$d^{\frac{1}{2}}h^1(111)(100)$	66.50	66.43
$d^{\frac{1}{2}}p(111)(001)$	49.10	49. 3
$d^{\frac{1}{2}}d^{\frac{1}{2}}h^1h^1(311)(100)$.. .	43.51	43.52

Zones : $h^1(100)$, $d^{\frac{1}{2}}d^{\frac{1}{2}}h^1(311)$, $d^{\frac{1}{2}}(111)$, $b^{\frac{1}{2}}(\bar{1}11)$;
 $m(110)$, $d^{\frac{1}{2}}(\bar{1}11)$, $p(001)$, $b^{\frac{1}{2}}(\bar{1}\bar{1}1)$.

» Les cristaux sont le plus souvent aplatis suivant $h^1(100)$. Les reflets sont très bons.

» Si l'on observe un cristal perpendiculairement à $h^1(100)$ en lumière polarisée parallèle entre nicols croisés, on voit qu'il ne s'éteint pas, quelle que soit la position du cristal. En lumière polarisée convergente on voit qu'effectivement l'un des axes optiques est perpendiculaire à h^1 .

» Le plan des axes optiques est parallèle à $g^1(010)$. En examinant un cristal dans la direction perpendiculaire à $g^1(010)$ en lumière polarisée parallèle on constate que l'extinction se fait sous un angle de 45° environ avec l'arête $mm(110)(\bar{1}10)$. » (A. DE SCHULTEN.)

Ces cristaux sont pratiquement insolubles dans l'acide azotique bouillant.

Si l'on vient à diminuer beaucoup la proportion de métaphosphate de façon qu'il y ait un poids d'oxyde uraneux égal à celui de phosphate, en présence d'un grand excès de chlorure de sodium, tout l'oxyde n'est plus dissous, mais on voit apparaître dans la masse des cristaux accolés les uns aux autres en même temps que le produit s'enrichit en soude. L'analyse portant sur des cristaux séparés de l'oxyde non dissous donne :

	Trouvé.	
P^2O^5	30,6	29,4
UO^2	59,3	59,5
Na^2O	9,7	»
	99,6	

Pour obtenir ce nouveau phosphate double il vaut mieux faire réagir une molécule de P^2O^5 , 2 UO^2 sur une molécule de pyrophosphate de soude, en présence d'un grand

excès de chlorure de sodium. Le produit est toujours mêlé d'un peu de P^2O^5 , $4UO^2$, Na^2O et il m'a été impossible de l'obtenir pur. Il doit avoir pour formule P^2O^5, UO^2, Na^2O ($P^2O^5, 2UO, Na^2O$).

	Trouvé.	Calculé pour P^2O^5, UO^2, Na^2O .
P^2O^5	30,0	29,8
UO^2	58,5	57,1
Na^2O	11,1	13,0
	99,6	99,9

« Cristaux orthorhombiques d'un vert émeraude, transparents, souvent accolés suivant l'axe c .

» On observe les faces $b^{\frac{1}{2}}(111)$ et $m(110)$.

» Le rapport des axes est

$$a : b : c = 0,6766 : 1 : 0,4006.$$

Angles des normales.

	Observé.	Calculé.
$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}(111)(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	$*57^{\circ}36'$	$^{\circ}$
$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}(111)(1\bar{1}\bar{1})$	$*38^{\circ}2'$	$^{\circ}$
$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}(111)(\bar{1}\bar{1}1)$	$71^{\circ}2'$	$71^{\circ}8'$
$b^{\frac{1}{2}}m(111)(110)$	54.26	54.26
$b^{\frac{1}{2}}m(\bar{1}\bar{1}1)(110)$	102.33	102.30

» Pour l'angle $mm(110)(1\bar{1}0)$ on a trouvé des valeurs assez variables. Les reflets des faces $b^{\frac{1}{2}}$ sont bons; ceux des faces m sont multiples.

» Dans la zone du prisme les extinctions sont longitudinales. » (A. DE SCHULTEN.)

Ces cristaux sont facilement attaquables par les acides.

Pyrophosphate de soude. — Le pyrophosphate ne donne qu'un seul composé $4P^2O^5, 3UO^2, 6Na^2O$ ($2P^2O^5, 3UO, 3Na^2O$) :

	Trouvé.		Calculé pour $4P^2O^5, 3UO^2, 6Na^2O$.
P^2O^5	32,6	32,9	32,3
UO^2	45,0	45,5	46,4
Na^2O	22,3	»	21,1
	99,9		99,8

« Cristaux verts transparents orthorhombiques. Faces observées : $a^1(101)$ dominante, $m(110)$ et $g^1(010)$ très étroites.

» Le rapport des axes est

$$a : b : c = 0,5758 : 1 : 0,2157.$$

Angles des normales.

	Observé.	Calculé.
$mm(110)(\bar{1}\bar{1}0)$	59.52^0	»
$ma^1(110)(101)$	72.18	»
$a^1a^1(101)(\bar{1}01)$	11.1	$11^01'$

» Quand on observe un cristal dans la direction perpendiculaire à $p(001)$ en lumière polarisée parallèle entre les nicols croisés, on voit que l'extinction se fait parallèlement à l'arête $a^1a^1(101)(\bar{1}01)$. Le plan des axes optiques est perpendiculaire à $p(001)$. » (A. DE SCHULTEN.)

Ces cristaux sont solubles dans les acides.

Phosphate trisodique. — Le phosphate trisodique donne les mêmes résultats que le phosphate tripotassique et je n'ai pu obtenir aucun composé défini.

PHOSPHATES DOUBLES D'URANIUM ET DES MÉTAUX
ALCALINO-TERREUX.

L'oxyde uraneux se dissout, difficilement il est vrai, dans les phosphates alcalino-terreux fondus à très haute température à la faveur d'un grand excès du chlorure alcalino-terreux correspondant. Reprenant ensuite par l'eau, puis par de l'acide chlorhydrique étendu, qui ne dissout pas les phosphates uraneux, on peut obtenir des phosphates doubles analogues à ceux déjà étudiés. Malheureusement la dissolution de l'oxyde uraneux dans les phosphates alcalino-terreux se fait fort mal. Les résultats sont meilleurs en remplaçant l'oxyde uraneux par un phosphate uraneux ou par du chlorure double d'uranium et de sodium, mais ce sont toujours des préparations très pénibles et j'ai trouvé inutile de persister dans cette voie.

On a de bien meilleurs résultats en fondant simplement du métaphosphate uraneux avec un excès de chlorure alcalino-terreux anhydre. Le chlorure alcalino-terreux a toujours été rendu anhydre par fusion préalable dans un courant de gaz chlorhydrique. On opère dans un tube de porcelaine chauffé par un four Mecker à tube, à brûleurs sans insufflation d'air. L'action des chlorures alcalino-terreux sur le métaphosphate uraneux est identique à celle des chlorures alcalins sur ce phosphate. On isole, comme plus haut, le phosphate double par traitement à l'eau et à l'acide chlorhydrique étendu. Les analyses ont toujours été effectuées en désagrégeant la matière par un mélange de carbonate et de chlorate de soude, puis dissolvant la masse dans l'acide chlorhydrique étendu. On a d'abord précipité tout l'uranium et une partie de l'acide phosphorique par l'acétate d'ammoniaque, puis une seconde précipitation par l'acétate d'uranyle a donné le reste de l'acide phosphorique.

Calcium. — 1 partie de métaphosphate uraneux a été fondue avec 5 parties de chlorure de calcium anhydre. Les cristaux obtenus ont pour formule P^2O^5, UO^2, CaO ($P^2O^5, 2UO, CaO$).

	Trouvé.		Calculé pour P^2O^5, UO^2, CaO .
P^2O^5	29,9	»	30,2
UO^2	57,2	58,0	57,8
CaO	12,0	11,8	11,9
	99,1		99,9

L'analyse a été faite en précipitant la chaux par l'oxalate d'ammoniaque entre les deux précipitations de phosphate d'uranyle.

« Cristaux monocliniques verts.

» Le rapport des axes est

$$a : b : c = 1,508 : 1 : 1,124,$$

$$\gamma = 93^{\circ}29'.$$

» Faces observées : $h^1(100)$ dominante, $h^3(210)$, $d^{\frac{1}{2}}(111)$, $e^1(011)$ rare et a^x (face creuse, probablement a^1).

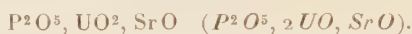
Angles des normales.

	Observé.	Calculé.
$h^3h^1(210)(100)$	36.58°	»
$h^3d^{\frac{1}{2}}(210)(111)$	39.18	»
$d^{\frac{1}{2}}h^1(111)(100)$	61.46	»
$e^1h^1(011)(100)$	$\left. \begin{array}{l} 92.17 \\ 92.29 \end{array} \right\}$	$92^{\circ}19'$

» Les faces sont brillantes, les reflets sont bons, sauf ceux de a^x . Les cristaux sont pléochroïques. Sur $h^1(100)$, l'extinction est longitudinale. Le plan des axes est dans $g^1(010)$. » (A. DE SCHULTEN.)

Ces cristaux, de même que les phosphates doubles qui suivent, sont pratiquement insolubles dans les acides.

Strontium. — On obtient absolument de la même manière que pour le calcium de superbes lamelles cristallines constituant le phosphate double de strontium



	Trouvé.	Calculé pour P ² O ⁵ , UO ² , SrO.
P ² O ⁵	27,2	27,4
UO ²	51,9	52,6
SrO	20,9	19,9
	100,0	99,9

Pour l'analyse on a d'abord exécuté les deux précipitations de phosphate d'uranyle, puis on a évaporé à sec et calciné pour se débarrasser des sels ammoniacaux; dans le résidu on a dosé le strontium à l'état de carbonate.

« Cristaux verts orthorhombiques présentant de grandes analogies avec ceux du calcium.

» Le rapport des axes est

$$a : b : c = 1,474 : 1 : 1,165.$$

» Faces observées : $h^1(100)$ dominante, $e^1(011)$ et $a^1(101)$.

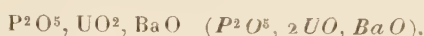
Angles des normales.

	Observé.	Calculé.
$e^1 e^1(011)(0\bar{1}1) \dots$	$^{\circ}98.43'$	»
$a^1 h^1(101)(100) \dots$	$^{\circ}51.41$	»
$e^1 a^1(011)(101) \dots$	59.15	$59^{\circ}16'$

» Les faces sont brillantes et les reflets sont très bons. Les cristaux sont pléochroïques. Sur h^1 l'extinction est diagonale. Le plan des axes est dans $p(001)$. »

(A. DE SCHULTEN.)

Baryum. — En opérant absolument de la même manière que pour le calcium et le strontium on obtient des paillettes ténues du phosphate



	Trouvé.	Calculé pour $\text{P}^2\text{O}^5, \text{UO}^2, \text{BaO}.$
P^2O^5	24,5	25,0
UO^2	48,1	47,9
BaO	27,2	26,9
	<u>99,8</u>	<u>99,8</u>

Il se forme fréquemment du pyrophosphate uraneux. Il faut chauffer très fort pour avoir un produit homogène.

Pour l'analyse on a d'abord précipité le baryum par l'acide sulfurique, puis on a fait les deux précipitations de phosphate d'uranyle,

On arrive au même corps en fondant le mélange de 1 partie de chlorure d'uranium et de sodium, 3 parties de pyrophosphate de baryum et 10 parties de chlorure de baryum anhydre.

	Trouvé.	Calculé pour $\text{P}^2\text{O}^5, \text{UO}^2, \text{BaO}.$
P^2O^5	25,3	25,0
UO^2	48,0	47,9
BaO	27,0	26,9
	<u>100,3</u>	<u>99,8</u>

Cristaux verts, brillants, lamellaires, à contours hexagonaux, trop minces pour pouvoir être déterminés. Ils sont pléochroïques. Ils sont à deux axes optiques; le plan des axes est perpendiculaire à la face d'aplatissement.

CONCLUSIONS.

Ayant entrepris l'étude des sels binaires et ternaires uraneux, composés où l'uranium et son oxyde UO^2 se comportent comme un métal et un oxyde ordinaires, j'ai obtenu les composés suivants :

US^2 (US pour $U=120$), corps déjà préparé par Hermann, USe^2 (USE). -

U^3Az^4 (U^3As^2) déjà préparé par Uhrlaub, U^3P^4 (U^3P^2), U^3As^4 (U^3As^2), et un alliage d'antimoine et d'uranium.

$2\text{P}^2\text{O}^5, \text{UO}^2$ ($\text{P}^2\text{O}^5, \text{UO}$), $\text{P}^2\text{O}^5, \text{UO}^2$ ($\text{P}^2\text{O}^5, 2\text{UO}$), $2\text{P}^2\text{O}^5, 3\text{UO}^2$ ($\text{P}^2\text{O}^5, 3\text{UO}$), $\text{P}^2\text{O}^5, 2\text{UO}^2$ ($\text{P}^2\text{O}^5, 4\text{UO}$), $2\text{P}^2\text{O}^5, 3\text{UO}^2, \text{UCl}^3$ ($\text{P}^2\text{O}^5, 3\text{UO}, \text{UCl}^2$).

$3\text{P}^2\text{O}^5, 4\text{UO}^2, \text{K}^2\text{O}$ ($3\text{P}^2\text{O}^5, 8\text{UO}, \text{K}^2\text{O}$),

$\text{P}^2\text{O}^5, \text{UO}^2, \text{K}^2\text{O}$ ($\text{P}^2\text{O}^5, 2\text{UO}, \text{K}^2\text{O}$),

$2\text{P}^2\text{O}^5, 3\text{UO}^2, 6\text{K}^2\text{O}$ ($\text{P}^2\text{O}^5, 3\text{UO}, 3\text{K}^2\text{O}$).

$3\text{P}^2\text{O}^5, 4\text{UO}^2, \text{Na}^2\text{O}$ ($3\text{P}^2\text{O}^5, 8\text{UO}, \text{Na}^2\text{O}$),

$\text{P}^2\text{O}^5, \text{UO}^2, \text{Na}^2\text{O}$ ($\text{P}^2\text{O}^5, 2\text{UO}, \text{Na}^2\text{O}$),

$2\text{P}^2\text{O}^5, 3\text{UO}^2, 6\text{Na}^2\text{O}$ ($\text{P}^2\text{O}^5, 3\text{UO}, 3\text{Na}^2\text{O}$).

$\text{P}^2\text{O}^5, \text{UO}^2, \text{CaO}$ ($\text{P}^2\text{O}^5, 2\text{UO}, \text{CaO}$).

$\text{P}^2\text{O}^5, \text{UO}^2, \text{SrO}$ ($\text{P}^2\text{O}^5, 2\text{UO}, \text{SrO}$).

$\text{P}^2\text{O}^5, \text{UO}^2, \text{BaO}$ ($\text{P}^2\text{O}^5, 2\text{UO}, \text{BaO}$).

J'ai en outre montré que l'acide métaphosphorique au rouge détruit les composés uraniques avec formation de métaphosphate uraneux.

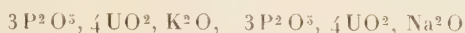
Cette étude des phosphates uraneux ne permet pas de faire beaucoup de comparaisons entre l'uranium et les autres métaux. On ne connaît en effet, pour ainsi dire, aucun composé analogue des protoxydes de fer, de chrome et des bioxydes de molybdène et de tungstène, métaux desquels on a successivement rapproché l'uranium.

L'existence du chlorophosphate

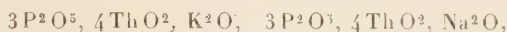


fournirait un argument puissant pour rattacher l'uranium aux métaux donnant des wagnérites, si la tétravalence de l'uranium n'avait pas été établie par les travaux de Zimmermann.

L'isomorphisme des métaphosphates d'uranium et de thorium, l'existence des sels analogues



et



jouissant tous d'une même insolubilité dans les acides, n'établissent que peu d'analogies entre l'uranium et le thorium. De nouvelles recherches sur les phosphates de ces différents métaux sont nécessaires pour déterminer les rapports et les différences qu'ils peuvent présenter avec l'uranium. C'est un sujet dont je poursuis l'étude.

Vu et approuvé :

Paris, le 7 mai 1907.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 7 mai 1907.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.

SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Conductibilité moléculaire et ébullioscopie des sels d'uranyle.

Vu et approuvé :

Paris, le 7 mai 1907.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 7 mai 1907.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS

40104 Quai des Grands-Augustins, 55.
